

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

24 MAI 2000



REC'D 19 JUN 2000

WIPO

CI

BREVET D'INVENTION**CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION****COPIE OFFICIELLE**

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le **31 MARS 2000**

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

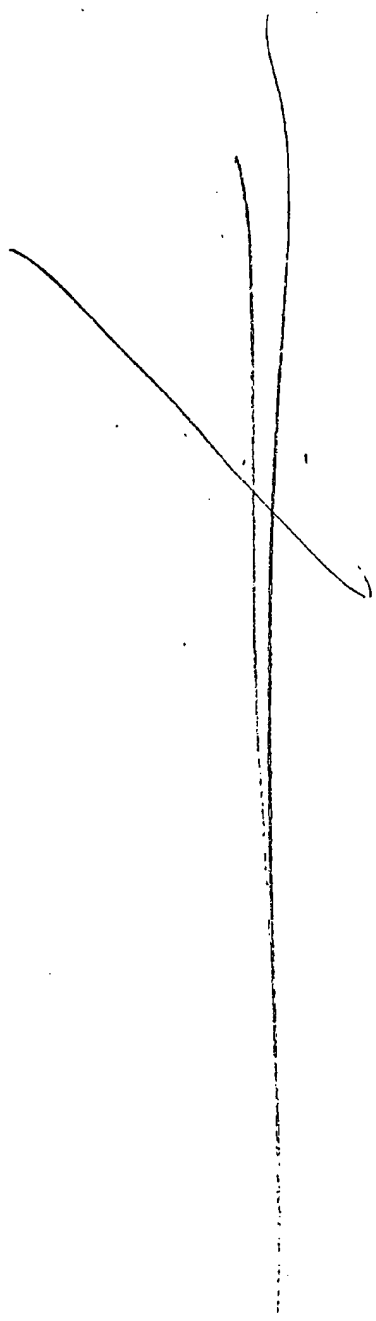
Martine PLANCHE

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

**INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE**

SIEGE

26 bis, rue de Saint-Petersbourg
75800 PARIS Cédex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04
Télécopie : 01 42 93 59 30





26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

BREVET D'INVENTION, CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle-Livre VI

cerfa
N° 55-1328

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

Confirmation d'un dépôt par télécopie ☐

Cet imprimé est à remplir à l'encre noire en lettres capitales

Réserve à l'INPI

DATE DE REMISE DES PIÈCES

31. MAR 1999

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

99 04041

DÉPARTEMENT DE DÉPÔT

75

DATE DE DÉPÔT

31 MARS 1999

1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE
À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE

Monsieur Andréas KILLIS
CRAY VALLEY SA
Service Propriété Industrielle

BP 22

60550 VERNEUIL EN HALATTE

n° du pouvoir permanent références du correspondant

numéro de téléphone

Cas 5547

03 44 55 67 01

2 DEMANDE Nature du titre de propriété industrielle

☒ brevet d'invention

☐ demande divisionnaire

☐ certificat d'utilité

☐ transformation d'une demande
de brevet européen

demande initiale

☐ brevet d'invention

☐ certificat d'utilité n°

date

Établissement du rapport de recherche

☐ différé

☒ immédiat

Le demandeur, personne physique, requiert le paiement échelonné de la redevance

☐ oui

☐ non

Titre de l'invention (200 caractères maximum)

MICROPARTICULES RETICULEES, LEUR PROCEDE DE PREPARATION ET APPLICATIONS.

3 DEMANDEUR (S)

n° SIREN

code APE-NAF

Nom et prénoms (souligner le nom patronymique) ou dénomination

CRAY VALLEY SA

Forme juridique

société anonyme

Nationalité (s) française

Adresse (s) complète (s)

Pays

Tour Total

24 cours Michelet

92800 PUTREAUX

FRANCE

FRANCE

En cas d'insuffisance de place, poursuivre sur papier libre ☐

4 INVENTEUR (S) Les inventeurs sont les demandeurs

☐ oui

☒ non

Si la réponse est non, fournir une désignation séparée

5 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES

☐ requise pour la 1ère fois

☐ requise antérieurement au dépôt : joindre copie de la décision d'admission

6 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE

pays d'origine

numéro

date de dépôt

nature de la demande

7 DIVISIONS antérieures à la présente demande

n°

date

n°

date

8 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE

(nom et qualité du signataire - n° d'inscription)

Andréas KILLIS, Ingénieur Propriété
Industrielle

SIGNATURE DU PRÉPOSÉ À LA RÉCEPTION

SIGNATURE APRÈS ENREGISTREMENT DE LA DEMANDE À L'INPI



BREVET D'INVENTION, CERTIFICAT D'UTILITE

DÉSIGNATION DE L'INVENTEUR

(si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

DIVISION ADMINISTRATIVE DES BREVETS

26bis, rue de Saint-Petersbourg
75800 Paris Cédex 08

Tél. : 01 53 04 53 04 - Télécopie : 01 42 93 59 30 (Cas 5547)

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

7904041

TITRE DE L'INVENTION : **MICROPARTICULES RETICULEES, LEUR PROCEDE DE PREPARATION ET APPLICATIONS.**

LE(S) SOUSSIGNÉ(S)

CRAY VALLEY SA, société anonyme

DÉSIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) (indiquer nom, prénoms, adresse et souligner le nom patronymique) :

PASCAULT Jean-Pierre

40 rue Chateau / Gaillard
69900 VILLEURBANNE
FRANCE

VALETTE Ludovic

47 rue Colin
69100 VILLEURBANNE
FRANCE

MAGNY Benoit

44 rue Jacques Prévert
60550 VERNEUIL EN HALATTE
FRANCE

NOTA : A titre exceptionnel, le nom de l'inventeur peut être suivi de celui de la société à laquelle il appartient (société d'appartenance) lorsque celle-ci est différente de la société déposante ou titulaire.

Date et signature (s) du (des) demandeur (s) ou du mandataire

Andréas Killis

31 mars 1999

Andréas KILLIS, Ingénieur
Propriété Industrielle

MICROPARTICULES RETICULEES, LEUR PROCEDE DE PREPARATION ET APPLICATIONS

Cette invention concerne des microparticules réticulées définies par leur procédé d'obtention par polymérisation en dispersion en milieu non aqueux sans utilisation d'agent stabilisant polymère, le procédé associé et leurs applications dans des compositions de revêtements et de moulage, comme additifs réactifs ou non réactifs, régulateurs de la rhéologie et/ou de renforcement et/ou de flexibilisation de la matrice hôte.

Les microparticules réticulées, comme celles décrites dans la présente invention, sont aussi couramment désignées par le terme « microgels ». Ces microgels sont essentiellement caractérisés par une structure globulaire (quelques nm à quelques microns) d'un polymère de masse très élevée comportant des nœuds de réticulation intramoléculaires. *Advances in Polymer Science* (1998) vol 136, p. 139-234 présente une revue bibliographique générale sur les microgels, leurs méthodes de préparation et quelques applications.

Les méthodes les plus courantes dans la préparation de microparticules réticulées ou microgels sont d'une part la polymérisation en émulsion en milieu aqueux et d'autre part la polymérisation en dispersion en milieu non aqueux de compositions de composés polymérisables comportant entre autres un composé polymérisable ayant la fonction d'agent réticulant. Dans les deux cas, le milieu de polymérisation est non solvant du polymère formé qui précipite sous forme de particules de polymère. Le problème essentiel posé pour ces deux modes de préparation est la nécessité d'une stabilisation des particules formées au cours de la polymérisation pour les protéger des interactions interparticulaires fortes qui peuvent conduire, si elles ne sont pas maîtrisées, à une agglomération et une prise en masse des particules formées. Cette stabilisation est un paramètre clé indispensable dans le contrôle de la taille des microparticules et en particulier dans la plage en dessous du micron. L'essentiel de performances des microparticules est directement lié à leur structure spécifique et à leur taille.

Les stabilisants stériques couramment utilisés pour la préparation de microgels par émulsion ou par dispersion sont essentiellement de structure polymère, bien définie et adaptée à chaque cas, suivant le milieu de polymérisation et la structure de la particule à stabiliser.

5 Macromolecules 1996, 29, 8650-55 décrit en particulier des microgels à base de polyesters insaturés de structure particulière auto-émulsifiable (particules autostabilisées). US 4206099 décrit des microparticules réticulées obtenues par polycondensation en milieu non aqueux en utilisant comme stabilisants stériques des copolymères greffés.

10 US 4 605 720 décrit des microparticules acryliques réticulées obtenues par polymérisation radicalaire en dispersion en milieu non aqueux, en utilisant des stabilisants polymères.

Parmi les inconvénients essentiels des microparticules réticulées obtenues avec des stabilisants à structure polymère, on peut citer :

- 15 - la disponibilité limitée du stabilisant polymère adapté au cas par cas en fonction du milieu de polymérisation et de la structure de la particule à stabiliser, qui nécessite souvent la préparation spécifique préalable du polymère stabilisant dans une étape séparée supplémentaire compliquant ainsi la méthode d'accès aux
- 20 microparticules visées.
- des concentrations relativement importantes de polymère stabilisant sont nécessaires pour obtenir des tailles de particules inférieures au micron, ce qui pose souvent des problèmes de solubilité du polymère et de viscosité de la solution correspondante avec une
- 25 limitation du choix des couples polymère stabilisant / solvant du polymère stabilisant et des monomères, et non solvant du polymère des particules formées.
- bien que la concentration et la masse moléculaire élevée de polymère stabilisant soient favorables à la stabilisation stérique des
- 30 particules formées lors de la polymérisation, cette présence de barrière stérique en couche externe peut poser des problèmes d'accessibilité de la structure protégée de la particule, créant ainsi

suivant les cas une réduction de l'efficacité des fonctions réactives portées par la particule ou une incompatibilité vis à vis de la composition de revêtement ou de moulage d'accueil avec des répercussions négatives sur les performances finales du revêtement ou du produit moulé.

- certaines structures spécifiques de microparticules sont difficiles sinon impossibles à obtenir compte tenu du fait que la présence indispensable du polymère stabilisant limite automatiquement les possibilités de structure de la particule (noyau / coquille / fonctionnalité effective) et les propriétés physicochimiques souhaitables de la microparticule par rapport au milieu et à l'application visée.

La présente invention propose de remédier de manière simple à ces inconvénients avec des microparticules réticulées de taille entre 10 et 300 nm, de préférence entre 10 et 200 nm et plus particulièrement de 20 à 100 nm, obtenues par polymérisation en dispersion en milieu non aqueux non solvant du polymère formé, d'une composition de composés polymérisables éthyléniquement insaturés, lesdites microparticules étant caractérisées en ce que ladite composition comprend :

- au moins un monomère A, comportant une seule insaturation éthylénique polymérisable par voie radicalaire, conférant aux microparticules formées dans ledit milieu non aqueux, une autostabilisation pendant et après polymérisation, sans aucune addition de polymère ayant une fonction d'agent stabilisant, ni avant ni pendant ni après polymérisation
- au moins un composé B comportant au moins deux insaturations éthyléniques polymérisables par voie radicalaire

et en option suivant les cas :

- au moins un composé C comportant une seule insaturation éthylénique polymérisable par voie radicalaire différent de A

et/ou

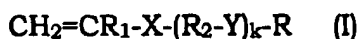
- au moins un composé D différent de A, de B et de C et comportant au moins une insaturation éthylénique polymérisable par voie radicalaire et au moins une deuxième fonction réactive f1 différente d'une insaturation éthylénique.

5 Les microparticules réticulées de la présente invention sont obtenues par polymérisation radicalaire en dispersion en milieu non aqueux non solvant du polymère formé, d'une composition de composés polymérisables éthyléniquement insaturés comprenant les composés A, B, C, D, tels que définis précédemment, en absence de tout polymère
10 additionné stabilisant des microparticules, formées au cours de la polymérisation, ni avant ni pendant ni après la polymérisation en dispersion.

Les composés A sont impérativement des monomères avec une seule insaturation éthylénique polymérisable par voie radicalaire, tandis que les
15 composés B, C, et D peuvent être des monomères et/ou oligomères. Ces oligomères ont des masses moléculaires \overline{M}_n inférieures à 2500 et de préférence inférieures à 1500.

Les monomères A conférant aux microparticules formées une autostabilisation telle que définie précédemment, peuvent être
20 sélectionnés parmi les monomères n'ayant qu'une seule insaturation éthylénique polymérisable par voie radicalaire, de masse moléculaire \overline{M}_n inférieure à 600 et de préférence inférieure à 400, ayant une seule insaturation éthylénique polymérisable sélectionnée parmi les acrylates, méthacrylates, maléates, vinyles et portée par un groupement aliphatique
25 linéaire ou ramifié ou un groupement alicyclique mono ou polycyclique substitué ou non substitué et pouvant éventuellement porter au moins une fonction f2 réactive différente de l'insaturation éthylénique polymérisable. D'une manière générale, la fonction de stabilisation du monomère A est liée à une adéquation du paramètre de solubilité de ce
30 monomère par rapport à celui du milieu de polymérisation et celui du polymère formé.

De préférence, les monomères A ont une structure chimique correspondant à la formule générale (I) suivante :



avec $\text{R}_1 = \text{H}, \text{CH}_3$

5 X = ester-(C=O)O-, amide-(C=O) N(R₃)-

Y = ester-O(O=C)-, amide-(R₃)N(C=O)-, uréthane-O(O=C)NH-

R₂ = radical alkylène en C₂-C₆

R₃ = alkyl en C₁-C₆, H

k = 0 ou 1

10 R = radical alkyl, alkényle linéaires ou ramifiés en C₈-C₂₂ ou aralkyles substitués sur le cycle aromatique, en C₈-C₂₂ ou radical acyclique, mono ou polycyclique substitué ou non-substitué en C₆-C₂₂, pouvant comporter une fonction réactive f2 sélectionnée parmi : acide ou anhydride carboxylique, hydroxy, époxy, isocyanate, silane.

15 Les monomères A préférés de la formule (I) correspondent à R choisi parmi :

l'isobornyle, le lauryle, l'octadécyle, le docosanyle, le dicyclopentadiényle, le cyclohexyle ou un groupement alkyle ou cycloaliphatique en C₈-C₂₂ portant une fonction réactive f2 acide ou anhydride carboxylique, hydroxy

20 ou époxy, isocyanate, silane. Comme exemple de monomères A portant une fonction f2 acide carboxylique, nous pouvons citer les dérivés monoacrylés ou monométhacrylés d'anhydride succinique substitué par un alkyl ou alkényl linéaire ou ramifié en C₆-C₂₂, de préférence en C₆-C₁₈,

obtenus par réaction de l'anhydride alkyl ou alkényl substitué avec un
25 hydroxyalkylacrylate ou hydroxyalkylméthacrylate avec un groupement hydroxyalkyl en C₂-C₆ et de préférence en C₂ ou C₃. Comme exemple de monomère A portant une fonction f2 hydroxy, nous pouvons citer les dérivés monoacrylés ou monométhacrylés d'acide hydroxystéarique, obtenus par réaction de l'acide hydroxystéarique avec le glycidyle
30 méthacrylate. Une fonction f2 époxy peut être introduite par exemple avec l'acrylate ou méthacrylate de dicyclopentadiène époxydé, acrylate ou méthacrylate de vinyl norbornène époxydé ou les acrylates ou

méthacrylates comportant un époxy cycloaliphatique tel que décrit dans WO 98/28286, ou un acrylate ou méthacrylate d'acide gras insaturé époxydé. Une fonction f2 peut être introduite avec un monoacrylate ou monométhacrylate dérivé de la réaction entre un diisocyanate
5 cycloaliphatique ou aliphatique en C₆-C₁₂ avec un hydroxy alkyl acrylate ou méthacrylate avec un alkyl en C₂-C₆.

Le taux molaire des monomères A dans les microparticules finales obtenues peut varier de 5% à 99% suivant la nature du monomère A d'une part, et d'autre part, suivant le rôle rempli soit comme simple monomère
10 de stabilisation d'une composition variable à base de composés B, C, D, soit comme à la fois monomère de stabilisation et composant de base prédominant des microparticules visées. Par conséquent, le pourcentage molaire ne sera limité que par les performances souhaitées des microparticules à obtenir. D'une manière générale, l'effet autostabilisant
15 est suffisant dans une plage allant de 5% à 80% en moles et en fonction du monomère A choisi. Les monomères A ont par la définition de leur fonction, la spécificité de se fixer préférentiellement sur la couche extérieure des microparticules et plus spécifiquement à la surface de celles-ci. Ce point est important en particulier dans le cas où le monomère
20 A porte une fonction réactive f2 telle que définie précédemment. En effet, dans ce cas, la spécificité du monomère A lui permet de fixer la fonction réactive f2 spécifiquement à la surface de la microparticule améliorant ainsi encore plus significativement son accessibilité et sa réactivité globale par rapport aux mêmes fonctions apportées par les composés D porteurs
25 de fonctions f1, lesquelles fonctions f1 se trouvent réparties statistiquement dans tout le volume de la microparticule, avec une accessibilité moins facile des fonctions au cœur de la microparticule qu'en surface. Si plus d'un monomère A portant des fonctions f2 est utilisé, les fonctions f2 différentes ne doivent pas réagir entre elles ni avec les
30 fonctions f1 des composés D, au cours de la polymérisation.

Les composés B comportent au moins deux insaturations éthyléniques et servent d'agent de réticulation des microparticules

formées. B est un composant essentiel de la composition des composés polymérisables. Ce sont essentiellement des monomères et/ou oligomères éthyléniquement multifonctionnels avec une fonctionnalité en insaturations polymérisables par voie radicalaire d'au moins 2. Dans le cas des monomères, la fonctionnalité, telle que définie précédemment, peut varier de préférence de 2 à 6. Comme exemple de tels monomères, nous pouvons citer : les diacrylates ou diméthacrylates d'éthylène glycol, de propylène glycol, de butane diol, de methyl-2 propane diol, de néopentyl glycol, d'hexane diol, de zinc et/ou de calcium ou les divinyl benzènes substitués ou non substitués, les triacrylates ou triméthacrylates de glycérol, de triméthylol propane et/ou des dérivés alkoxylés, les tri ou tetraacrylates ou tri ou tetraméthacrylates de pentaérythritol et les penta ou hexa acrylates ou penta ou hexaméthacrylates de dipentaérythritol. Les oligomères multifonctionnels ont une fonctionnalité qui peut aller de 2 à 50 et de préférence de 2 à 20 et une masse moléculaire \overline{M}_n inférieure à 2500, de préférence inférieure à 1500. La fonctionnalité et \overline{M}_n sont fixés en fonction de la densité de réticulation désirée. Plus \overline{M}_n est faible et plus la fonctionnalité est élevée et plus la densité de réticulation des microparticules sera élevée. Comme exemple de tels oligomères, nous pouvons citer les esters acryliques ou méthacryliques d'oligomères polyols à base de polyéthers, comportant des motifs éthers choisis parmi l'oxyéthylène et/ou oxypropylène et/ou oxytetraméthylène, ou à base de polyesters saturés, ou à base de polyuréthanes ou les polyesters insaturés, ou les oligomères acryliques acrylés ou méthacrylés qui peuvent être obtenus par exemple soit par acrylation de copolymères acryliques à base de méthacrylate de glycidyle par l'acide acrylique soit par acrylation de copolymères acryliques à base d'acide acrylique ou méthacrylique par le méthacrylate de glycidyle.

Le taux molaire du composé B peut varier de 0,02% à 30% et de préférence entre 0,5% à 15%. La limitation de ce taux est importante car au-delà d'un taux limite la probabilité de pontage chimique entre microparticules devient importante avec comme conséquence un risque

important de déstabilisation, agglomération et sédimentation des microparticules.

Les composés C sont des monomères différents des monomères A tels que définis précédemment et/ou des oligomères, comportant une
5 seule insaturation éthylénique polymérisable par voie radicalaire, et sont des composants d'ajustement de la composition de base en fonction des propriétés visées des microparticules qui peuvent varier et s'adapter suivant chaque application particulière. Ils sont sélectionnés de préférence parmi les monomères acryliques et/ou méthacryliques tels que les
10 acrylates et/ou méthacrylates de méthyle, d'éthyle, de propyle, de butyle ou de tertibutyle ou de éthyl-2 hexyle, ou les monomères vinyl aromatiques tels que le styrène ou les vinyl toluène ou les esters vinyliques tel que l'acétate de vinyle ou les oligomères acrylés et/ou méthacrylés de \overline{Mn} inférieure à 2500 et plus particulièrement inférieure à
15 1500 tels que les acrylates et/ou méthacrylates d'oligomères alcools monofonctionnels. Les acrylates et/ou méthacrylates d'oligomères préférés sont les acrylates et/ou méthacrylates de monoalcools polyalkoxylés, comportant des unités alkoxy choisies parmi l'oxyéthylène et/ou l'oxypropylène et/ou l'oxytetraméthylène, ou les acrylates et/ou
20 méthacrylates dérivés de monoalcools à base de polycaprolactone, ou de polyesters ou de polyuréthanes. La présence de ces composés est optionnelle en fonction de la structure et des performances recherchées des microparticules à obtenir. Ce type de monomères ou oligomères peut ajuster les performances mécaniques des microparticules en termes de
25 dureté ou de flexibilité du cœur de la particule en fonction des températures T_g correspondantes à la transition vitreuse. Par exemple, l'association des structures à T_g élevée telles que le méthacrylate de méthyle et/ou le styrène avec des structures à faible T_g tel que l'acrylate de butyle permet, en fonction des proportions ajustées, d'obtenir des
30 microparticules ayant un caractère prédominant allant du plus dur au plus mou. Ce type de structure est particulièrement intéressant dans le renforcement d'une matrice molle ou de la flexibilisation d'une matrice

dure ou dans la recherche d'un compromis dureté/flexibilité pour des applications dans les revêtements ou les compositions de moulage en particulier thermodurcissables. Leur taux molaire peut varier de 0 à 80% en fonction de la structure souhaitée de la microparticule finale.

- 5 Les composés D sont des monomères, différents de A ou B ou C, et/ou oligomères, différents de B ou C, portant au moins une insaturation éthylénique, polymérisable par voie radicalaire et au moins une deuxième fonction réactive f1 différente de l'insaturation éthylénique. Ces monomères ou oligomères fonctionnalisés portent des fonctions réactives
- 10 f1 sélectionnées parmi : acide ou anhydride carboxylique, hydroxy, époxy, isocyanate, silane, amine. Comme exemples, sans limitation, de composés D, nous pouvons citer :
- dans le cas où la fonction f1 est l'acide carboxylique : l'acide acrylique ou méthacrylique ou l'acide maléique, l'acide itaconique
 - 15 - dans le cas où f1 est une fonction anhydride : l'anhydride maléique, l'anhydride itaconique
 - dans le cas où f1 est un hydroxy : les hydroxyalkyl acrylates et méthacrylates avec un hydroxyalkyl en C₂-C₄ tels que l'hydroxy éthyl, l'hydroxypropyl, l'hydroxybutyle, les monoacrylates ou
 - 20 monométhacrylates de polycaprolactone ou de polyéthers diols comportant des unités éthers choisies parmi l'oxyéthylène et/ou oxypropylène et/ou oxytetraméthylène, ou de polyesters diols ou de polyuréthanes diols de \overline{M}_n inférieure à 2500 et de préférence inférieure à 1500
 - 25 - dans le cas où f1 est une fonction époxy : le glycidyle méthacrylate, ou un acrylate ou méthacrylate de glycidyle alkoxylé tel que décrit dans WO 98/28287
 - dans le cas où la fonction f1 est un isocyanate : l'isocyanatoéthyl acrylate ou méthacrylate ou le monoacrylate ou monométhacrylate
 - 30 d'un uréthane isocyanate dérivé de la condensation d'un hydroxyalkyl acrylate ou méthacrylate en C₂-C₆ avec un diisocyanate aromatique tel que le TDI.

- dans le cas où f1 est une fonction silane celle-ci peut être utilisée sous forme de trialkyl ou trialkoxy silane portée par un dérivé monomère ou oligomère acrylique.
- dans le cas où f1 est une fonction amine : le tertio butyl amino éthylméthacrylate ou le diméthyl amino éthyl méthacrylate

D'une manière générale les fonctions f1 portées par au moins un composé D peuvent être différentes mais elles ne doivent pas réagir entre elles ou avec d'éventuelles fonctions f2 portées par des monomères A, au cours de la polymérisation.

10 Le choix du composé D et de sa fonction réactive et du taux molaire dépendra essentiellement du système réactif d'application et de la composition et fonctionnalité de ce dernier. Le taux molaire peut ainsi varier de 0 pour des systèmes non réactifs, à 80% pour des systèmes fortement réactifs.

15 Il est évident pour l'homme du métier que ces fonctions ne doivent pas interagir avec le milieu de polymérisation afin que ces fonctions réactives soient préservées. Un moyen de préserver les fonctions f1 susceptibles d'interagir avec le milieu de polymérisation est le blocage de la fonction f1 par un agent bloquant avec déblocage possible de f1 après
20 polymérisation dans le même contexte qu'une modification chimique des fonctions f1 après l'étape de polymérisation. Un tel blocage préventif et déblocage postérieur est bien connu par l'homme du métier.

Les fonctions f1 portées initialement par le composé D et/ou les fonctions f2 éventuellement portées par le monomère A peuvent être
25 modifiées après polymérisation en fonctions respectives f3 et f4 par réaction chimique en une ou plusieurs étapes avec les réactifs appropriés. Par exemple, l'introduction d'une fonction finale f4 acrylate ou méthacrylate pourra se faire soit à partir d'une fonction f1 époxy par réaction avec l'acide acrylique ou méthacrylique, soit à partir de f1 acide
30 carboxylique par réaction avec le méthacrylate de glycidyle ou l'hydroxy éthyl acrylate ou méthacrylate. Ces dernières réactions peuvent aussi être utilisées pour introduire des fonctions f3 acryliques spécifiquement à la

surface de la microparticule à partir de possibles fonctions initiales f2 d'acide carboxy. Ces modifications chimiques peuvent être partielles ou totales et adaptées aux compositions d'application et le mécanisme utilisé de réticulation éventuelle. Une double fonctionnalité peut être recherchée
 5 dans un système dual de réticulation faisant intervenir deux mécanismes de réticulation comme par exemple acrylate et époxy pour des mécanismes de réticulation par voie radicalaire et cationique ou par voie radicalaire et de condensation.

Ainsi les microparticules initialement fonctionnalisées f1 et/ou f2,
 10 après une modification chimique adaptée des fonctions f1 et/ou f2, peuvent porter au moins partiellement des fonctions f3 et/ou f4 sélectionnées parmi les acrylates et/ou méthacrylates, les esters ou les amides à chaîne grasse insaturée en C₁₂-C₂₂, les maléates et/ou maléimides, esters dérivés d'alcools allyliques ou insaturations
 15 cycloaliphatiques à base de dicyclopentadiène ou de cycle tetrahydrophthalique, ou des sels d'acide carboxylique par neutralisation au moins partielle d'un acide carboxylique.

La composition molaire et la fonctionnalité des microgels peuvent être ajustées en fonction de l'application souhaitée. En fonction de la
 20 nature et des proportions des composés polymérisables A, B, C, D, les microparticules obtenues de taille allant de 10 à 300 nm peuvent être, après récupération, à l'état de liquide, de cire ou de poudre solide avec des températures de transition vitreuse et/ou de fusion variables et ajustables en fonction des besoins de l'application souhaitée.

25 De préférence, la composition des composés polymérisables éthyléniquement insaturés comprend :

- 5-99% en moles d'au moins un monomère A comportant une seule insaturation éthylénique polymérisable par voie radicalaire, tel que défini précédemment
- 30 - 0,02-30 % et plus particulièrement de 0,5 à 15% en moles d'au moins un composé B comportant au moins deux insaturations éthyléniques polymérisables

et en option suivant les cas :

- 0-80% en moles d'au moins un composé C différent de A comportant une seule insaturation polymérisable
- 0-80 % en moles d'au moins un composé D différent de A, B, C
- 5 comportant au moins une insaturation éthylénique polymérisable et au moins une deuxième fonction f1 réactive différente de l'insaturation éthylénique,

avec les % molaires de A et B et éventuellement de C et/ou D choisis dans les limites définies, de telle manière que leur somme soit égale à 100% par

10 rapport à la composition des tous les composés polymérisables présents.

Plus particulièrement, dans le cas de microparticules avec une fonction initiale f1 époxy modifiable chimiquement, après polymérisation, en fonction f3 d'insaturation éthylénique, la composition des composés polymérisables peut comprendre :

- 15 - 0-30% en moles d'octadécyl acrylate ou méthacrylate et/ou 5-80% en moles d'isobornyl acrylate ou méthacrylate comme monomère A
- 0,02-30 % en moles de diacrylate ou de diméthacrylate d'hexane diol en tant que composé B
- 0-50% en moles de styrène et/ou d'acrylate ou méthacrylate de
- 20 méthyle et/ou de butyle ou de tertiobutyle, comme composé C
- 0-50 % en moles de méthacrylate de glycidyle comme composé D,

avec les % molaires de A, B, C, D sélectionnés de telle manière que leur somme soit égale à 100% de la composition des composés polymérisables et avec les fonctions réactives glycidyle pouvant être modifiées au moins

25 partiellement par réaction avec un acide ou anhydride éthyléniquement insaturé. Comme exemple de tels acides éthyléniquement insaturés, nous pouvons citer les acides acrylique et méthacrylique et l'acide ou anhydride maléique, l'anhydride itaconique ou l'acide fumarique.

Une structure particulière de microparticules peut être obtenue si la

30 polymérisation est réalisée en plusieurs étapes successives par addition continue ou discontinue, c'est à dire en une seule fois, de la composition de chaque étape qui peut être identique ou différente. La composition de

chaque étape comporte donc des composés A, B et éventuellement C et/ou D avec les mêmes fonctions essentielles respectives de stabilisation, de réticulation, d'ajustement de composition et de fonctionnalisation, que lorsque la polymérisation est réalisée en une seule étape. Les structures
5 des microparticules ainsi obtenues peuvent être, en fonction de la composition de chaque étape, de type multicouche avec un cœur de microparticule de composition différente de celle de la couche extérieure.

Un deuxième objet de la présente invention est un procédé de préparation de microparticules réticulées de taille entre 10 et 300 nm
10 comprenant une étape de polymérisation en dispersion, en milieu non aqueux non solvant du polymère à former, d'une composition de composés polymérisables éthyléniquement insaturés caractérisé en ce que l'étape de polymérisation est réalisée sur une composition comprenant :

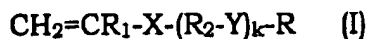
- au moins un monomère A, comportant une seule insaturation
15 éthylénique polymérisable par voie radicalaire et conférant aux microparticules formées dans ledit milieu non aqueux une autostabilisation pendant et après la polymérisation, sans aucune addition de polymère ayant une fonction d'agent stabilisant, ni avant ni pendant ni après la polymérisation en dispersion, avec ledit
20 monomère A se trouvant préférentiellement fixé à la couche extérieure et plus préférentiellement à la surface des microparticules ainsi obtenues

- au moins un composé B, comportant au moins deux insaturations éthyléniques polymérisables

25 et en option et suivant les cas :

- au moins un composé C, comportant une seule insaturation éthylénique polymérisable, différent de A et/ou
- au moins un composé D différent de A, B, C, comportant au moins une insaturation éthylénique polymérisable et au moins une
30 deuxième fonction f1 réactive différente de l'insaturation éthylénique.

De préférence, le composé A utilisé pour ce procédé est défini par la formule générale (I) suivante :



avec $\text{R}_1 = \text{H}, \text{CH}_3$

5 $\text{X} = \text{ester}-(\text{C}=\text{O})\text{O}-, \text{amide}-(\text{C}=\text{O})\text{N}(\text{R}_3)-$

$\text{Y} = \text{ester}-\text{O}(\text{O}=\text{C})-, \text{amide}-(\text{R}_3)\text{N}(\text{C}=\text{O})-, \text{uréthane}-\text{O}(\text{O}=\text{C})\text{NH}-$

$\text{R}_2 = \text{radical alkylène en } \text{C}_2-\text{C}_6$

$\text{R}_3 = \text{alkyl en } \text{C}_1-\text{C}_6, \text{H}$

$k = 0 \text{ ou } 1$

10 $\text{R} = \text{radical alkyl}, \text{alkényle linéaires ou ramifiés en } \text{C}_8-\text{C}_{22} \text{ ou aralkyles substitués sur le cycle aromatique, en } \text{C}_8-\text{C}_{22}, \text{ ou radical acyclique, mono ou polycyclique substitué ou non-substitué en } \text{C}_6-\text{C}_{22}, \text{ pouvant comporter une fonction réactive f2 sélectionnée parmi : acide ou anhydride carboxylique, hydroxy, époxy, isocyanate, silane.}$

15 Les monomères A préférés de la formule (I) correspondent à R choisi parmi : l'isobornyle, le norbornyle, le lauryle, l'octadécyle, le docosanyle, le dicyclopentadienyle, le cyclohexyle, ou un groupement alkyle ou alkényl linéaires ou ramifiés ou aralkyl substitué ou cycloaliphatique en C_8-C_{22} portant une fonction réactive f2 acide ou anhydride carboxylique, 20 hydroxy, époxy et/ou isocyanate. Comme exemple de monomères A portant une fonction f2 acide carboxylique, nous pouvons citer les dérivés monoacrylés ou monométhacrylés d'anhydride succinique substitué par un alkyl ou alkényl linéaire ou ramifié en C_6-C_{22} , de préférence en C_6-C_{18} , obtenus par réaction de l'anhydride alkyl- ou alkényl- substitué avec un 25 hydroxyalkylacrylate ou hydroxyalkylméthacrylate avec un groupement hydroxyalkyl en C_2-C_6 et de préférence en C_2 ou C_3 . Comme exemple de monomère A portant une fonction f2 hydroxy, nous pouvons citer les dérivés monoacrylés ou monométhacrylés d'acide hydroxystéarique, obtenus par réaction de l'acide hydroxystéarique avec le glycidyle 30 méthacrylate. Une fonction f2 époxy peut être introduite par exemple avec l'acrylate ou méthacrylate de dicyclopentadiène époxydé, acrylate ou méthacrylate de vinyl norbornène époxydé, ou un acrylate ou

méthacrylate d'acide gras insaturé époxydé. Une fonction f2 peut être introduite avec un monoacrylate ou monométhacrylate dérivé de la réaction entre un diisocyanate cycloaliphatique ou aliphatique en C₆-C₁₂ avec un hydroxy alkyl acrylate ou méthacrylate avec un alkyl en C₂-C₆. En
5 aucun cas ce procédé ne nécessite l'addition d'un polymère stabilisant pour stabiliser les microparticules en dispersion, ni avant ni pendant ni après la polymérisation. D'une manière générale, l'effet autostabilisant est suffisant dans une plage allant de 5% à 80 % en moles en fonction du monomère A choisi. Bien entendu dans le cas où le monomère A est seul
10 en présence du composé B, dans ce cas ce taux molaire peut aller jusqu'à 99% en moles.

Les composés B, C, D de ce procédé qui peuvent être des monomères et/ou oligomères sont ceux déjà spécifiés pour les microparticules obtenues. Dans le cas où au moins un monomère A porte
15 au moins une fonction f2 et au moins un composé D porte au moins une fonction f1, le choix de A et D se fait de telle sorte qu'il n'y ait pas de réaction entre ces fonctions pendant la polymérisation.

Le solvant utilisé pour ce procédé est un solvant organique ou un mélange de solvants organiques sélectionnés parmi les alcanes en C₆-C₁₀
20 tels que les hexanes, heptanes et plus particulièrement le n-heptane, cyclohexane, octanes, nonanes et/ou les alcanols en C₃-C₅ tels que l'isopropanol, butanol, pentanol. Les mélanges de solvants apolaires tels que l'heptane avec des solvants polaires tel que l'isopropanol sont préférés pour ajuster le pouvoir solvatant du milieu par rapport aux composés
25 polymérisables d'une part, et d'autre part, le pouvoir non-solvant du milieu qui devient un milieu de précipitation par rapport au polymère formé. D'autre part, ce milieu solvant doit être chimiquement inerte vis à vis des fonctions réactives f1 ou f2 ou autres fonctions présentes. Le rapport pondéral entre alcane en C₆-C₁₀ et alcanol en C₃-C₅ peut varier de
30 0/100 à 75/25 et plus particulièrement de 25/75 à 50/50. Ceci reste en particulier préféré dans le cas où ce mélange est à base de n-heptane ou de cyclohexane d'une part, et d'isopropanol ou de butanol d'autre part.

Le rapport pondéral entre la somme des composés A, B, C, D, d'une part et le solvant ou mélange de solvants d'autre part, peut varier de 10/90 à 50/50 et de préférence de 15/85 à 30/70. Ce rapport est un des paramètres du procédé permettant de régler la taille des microparticules.

5 Plus la dilution augmente plus la taille des microparticules a tendance à diminuer.

La polymérisation en dispersion des composés éthyléniquement insaturés est réalisée par voie radicalaire par l'addition d'un amorceur radicalaire couramment utilisé pour ce type de polymérisation, adapté au milieu. La température de polymérisation est adaptée à la température de décomposition de l'amorceur radicalaire choisi et à la température d'ébullition du milieu solvant utilisé et pourra varier en général en fonction de l'amorceur et du milieu solvant utilisés de 20°C à 150°C. Comme exemple d'amorceur nous pouvons citer : les dérivés azo tels que l'azobisisobutyronitrile (AIBN) et dérivés, les peroxydes et hydroperoxydes ou tout autre système d'amorçage soluble dans le milieu de polymérisation et connus par l'homme du métier. Plus particulièrement, ces amorceurs peuvent être fonctionnalisés avec une fonction réactive f5 telle que hydroxy ou carboxy, comme par exemple des dérivés azo hydroxylés ou carboxylés. Dans ce cas les microparticules obtenues seront au moins partiellement fonctionnalisées par les fonctions f5. D'autre part, d'autres amorceurs radicalaires peuvent être utilisés permettant une polymérisation radicalaire dite « contrôlée » ou « vivante » tels que décrits dans Comprehensive Polymer Science, Vol 3, p. 141-146, Pergamon, London, 1989. De même des agents de transfert de chaîne tels que des mercaptans peuvent être associés à l'amorceur pour mieux contrôler les masses moléculaires. La durée de polymérisation dépendra de la nature et du taux d'amorceur et de la température de polymérisation. Le taux d'amorceur usuel peut varier de 0,05 à 5% en poids par rapport à la somme des composés polymérisables A, B, C, D.

Selon un premier mode de réalisation de ce procédé en batch, la totalité des composés polymérisables A, B, C, D sont additionnés sous

agitation dès le départ dans le réacteur contenant la totalité du solvant et maintenu à la température de polymérisation. Les monomères peuvent aussi être additionnés sous forme de solution dans une partie du solvant de polymérisation. L'amorçage de la polymérisation se fait sous forte agitation par addition progressive de l'amorceur radicalaire choisi soluble dans le milieu de polymérisation. Après la fin de l'addition de l'amorceur, la polymérisation se poursuit pendant une durée qui peut varier de 1 h à 8 h suivant la température, la nature et le taux de l'amorceur, la nature et la concentration globale en composés polymérisables. Les microparticules formées autostabilisées dans le milieu de polymérisation peuvent être récupérées soit par étapes successives de précipitation, par addition d'un non solvant tel qu'un alcool en proportion allant de 2/1 à 5/1 en poids par rapport à la dispersion, et ensuite de filtration et de séchage, soit par une étape unique d'évaporation du milieu solvant de dispersion, de préférence sous pression réduite de 10 à 30 mbars.

La taille finale des microparticules obtenues varie de 10 à 300 nm et de préférence entre 10 et 200 nm et plus particulièrement de 20 à 100 nm en fonction de la dilution des composés polymérisables et de la nature et du rapport molaire du monomère A choisi. Pour diminuer la taille des microparticules, on peut augmenter le taux de monomère A et/ou augmenter la masse molaire du monomère A à structure chimique de formule analogue et/ou augmenter le taux de dilution des composés polymérisables et/ou augmenter le pouvoir précipitant du milieu de polymérisation en ajustant la nature et/ou la composition du milieu solvant de polymérisation. L'avantage essentiel de ce procédé et de ses différents modes de réalisation est sa simplicité et sa flexibilité dans la préparation d'une variété importante de structures de microparticules, en faisant simplement varier la nature et les proportions des composés A, B, C, D.

Selon un deuxième mode de réalisation de ce procédé, celui-ci comprend une ou plusieurs étapes successives de polymérisation continues et/ou discontinues caractérisées respectivement par une

addition de composés polymérisables respectivement en continu ou en une seule fois par étape concernée. Dans le cas où le procédé comporte plus d'une étape de polymérisation discontinue et/ou continue, la composition des polymérisables peut être identique ou différente d'une
5 étape à l'autre. Ainsi, il est possible de réaliser des structures de microparticules très particulières de type multicouches en fonction de la composition des polymérisables de chaque étape et l'ordre chronologique de chaque étape continue ou discontinue.

Un mode de réalisation en continu de ce procédé est
10 particulièrement préféré dans le cas où la composition des polymérisables comporte au moins un des composés A, B, C, D ayant une réactivité significativement différente de la réactivité moyenne des polymérisables. Ceci est particulièrement préféré dans le cas où le monomère A a une réactivité significativement différente de la réactivité moyenne des autres
15 polymérisables. Cette réactivité peut être caractérisée par la vitesse de consommation des insaturations polymérisables de ces composés. Ceci est, par exemple, le cas si le monomère A est un méthacrylate et les autres composés polymérisables, des acrylates. Un procédé discontinu peut aussi être envisagé dans le cas où le monomère A a une réactivité
20 significativement différente de la réactivité moyenne des polymérisables si le choix d'au moins un deuxième monomère A est bien adapté de manière à ce que les réactivités de ces deux monomères encadrent la réactivité moyenne des autres polymérisables.

Dans le cas où la composition des polymérisables comporte au
25 moins un monomère A portant une fonction f2 et/ou au moins un monomère D portant une fonction f1, le procédé tel que décrit précédemment peut comprendre après l'étape de polymérisation une étape supplémentaire de modification chimique de la fonction f2 et/ou de la fonction f1. Cette étape de modification chimique peut avoir lieu, suivant
30 les cas, soit avant la récupération des microparticules par évaporation du solvant de polymérisation, soit après récupération de ces microparticules, auquel cas la modification chimique peut avoir lieu, suivant le cas, soit en

masse si la viscosité le permet à la température de la modification, soit en solution dans un solvant différent de celui de la polymérisation si celui-ci ne convient pas, en ce qui concerne la température ou l'inertie chimique. Comme exemple préféré de modification chimique, nous pouvons citer

5 l'acrylation de fonctions réactives telles que : époxy et hydroxy par l'acide acrylique et méthacrylique ou l'anhydride ou acide maléique ou itaconique, ou acide ou anhydride carboxylique par le méthacrylate de glycidyle ou l'hydroxyéthyl-méthacrylate ou hydroxyéthyl-acrylate. Par exemple, l'acrylation peut avoir lieu en solution contenant environ 30 -

10 60% de microparticules dispersées, en présence de catalyseurs d'estérification tels que le Cr (III) diisopropyl salicylate, le bromure d'éthyle- triphényl- phosphonium, les amines tertiaires.

Une variante de ce procédé peut comprendre avant l'étape de polymérisation, une étape de dispersion dans le milieu non aqueux de

15 microparticules organiques ou minérales insolubles dans ce milieu, suivie d'une étape de polymérisation telle que décrite précédemment. Dans ce cas, les microparticules organiques ou minérales en dispersion ont des tailles adaptées à celle des microparticules finales à obtenir. Les microparticules prédispersées peuvent être choisies parmi les pigments

20 organiques ou minéraux ou charges ou additifs organiques ou minéraux ou des microparticules comme déjà décrites préalablement préparées insolubles dans le milieu de dispersion. Cette variante de procédé permet un enrobage ou une encapsulation au moins partielle mais simple et pratique des microparticules prédispersées dans le but, par exemple,

25 d'améliorer leur dispersibilité dans d'autres milieux de dispersion (aqueux ou organiques) ou d'améliorer leur compatibilité dans des matrices d'accueil pour des compositions de revêtements, de moulage ou de composites.

Un troisième objet de l'invention concerne l'utilisation des

30 microparticules telles que définies précédemment dans des compositions de revêtement ou de moulage en tant que composants réactifs uniques ou prédominants ou en tant qu'additifs réactifs ou non réactifs. Dans le cas

où les microparticules constituent un système réactif unique ou prédominant dans la composition, le taux des microparticules réactives entre elles constituant le système peut aller jusqu'à 100%. Dans le cas où les microparticules sont utilisées en tant qu'additifs réactifs ou non réactifs, le taux préféré de microparticules peut varier de 0,5 à 50% et plus particulièrement de 1 à 30% en poids par rapport à la composition organique du revêtement ou du moulage.

Parmi les avantages particuliers de ces microparticules, rappelons une compatibilité et, suivant le cas, une réactivité nettement améliorée, sans aucune limitation forcée par un polymère stabilisant imposé par le fait de sa disponibilité.

D'autre part, leur structure particulière obtenue à travers le procédé spécifique utilisé leur confère un caractère d'autodispersibilité et d'autostabilisation dans un milieu solvant comparable à celui de la polymérisation. De même, ce procédé permet l'obtention de microparticules réticulées très monodispersées en taille, ce qui est important pour obtenir des performances rhéologiques et viscoélastiques spécifiques pour certaines applications dans le domaine des compositions de revêtements, des compositions de moulage ou des composites.

D'une manière générale, ces microparticules peuvent être utilisées dans des compositions de revêtements ou de moulage réticulables ou non réticulables pour :

- réduire la viscosité de ces compositions en permettant un meilleur mouillage et une meilleure application sur les substrats à revêtir et, d'autre part, des compositions à plus haut extrait sec et par conséquent à plus faible taux de composés organiques volatiles
- mieux contrôler, par application spécifique, la rhéologie de ces compositions par ajustement de la structure des microparticules
- renforcer ou plastifier la matrice en fonction de la compatibilité et de la Tg de la microparticule par rapport à la matrice hôte

Les microparticules en tant qu'additifs non réactifs peuvent avoir des fonctions sélectionnées parmi f1, f2, f3, f4 telles que définies

précédemment qui tout en étant chimiquement inertes, vis à vis de la composition hôte, peuvent améliorer sensiblement la compatibilité de la microparticule vis à vis de la matrice hôte par interactions physicochimiques favorables.

- 5 Dans le cas de microparticules utilisées comme additifs réactifs, leurs fonctions réactives sont sélectionnées et adaptées ou modifiées pour réagir avec les fonctions réactives de la composition réticulable hôte ou entre elles. Par exemple, dans le cas d'une composition réticulable par voie radicalaire thermique ou photochimique contenant des monomères et/ou
- 10 oligomères mono- ou multi-fonctionnels éthyléniquement insaturés, les microparticules, après modification chimique suivant l'étape de polymérisation, seront de préférence polyinsaturées. Des microparticules réactives multiépoxydées ou multihydroxylées seront adaptées pour des compositions de revêtements d'époxydes photoréticulables par voie
- 15 cationique en présence de photoamorceurs cationiques tels que les sels de triaryl sulfonium ou de diaryl iodonium. Des microparticules réactives multiépoxydées ou multicarboxylées seront adaptées pour la réticulation de compositions de revêtement ou de moulage à base d'époxydes et de polyamines ou de copolymères acryliques carboxylés ou d'anhydride de
- 20 diacide carboxylique. De même, des microparticules multicarboxylées partiellement neutralisées peuvent servir de microparticules hydrodispersables ou hydrosolubles suivant le degré de neutralisation et peuvent être utilisées dans des compositions de revêtements à base de dispersions aqueuses de polymères réactives ou non réactives. Ce
- 25 caractère d'hydrodispersibilité ou d'hydrosolubilité peut aussi être conféré par un composé C et/ou B sélectionnés parmi respectivement les mono- et di- acrylates ou méthacrylates de polyéthers diols tels que le polyéthylène glycol de \overline{M}_n inférieure à 1500. En particulier des microparticules ainsi
- 30 hydrodispersibles ou hydrosolubles portant des fonctions acrylates ou méthacrylates après modification partielle de leurs fonctions initiales f1 ou f2 peuvent être utilisées dans des revêtements photoréticulables à base de dispersions aqueuses de polymères, de préférence acryliques. Dans le cas

où des microparticules sont utilisées comme additifs réactifs du fait de leur fonctionnalité élevée, elles ont une fonction de véritable agent réticulant et d'activateur de réactivité du système concerné. L'effet sur les performances mécaniques du revêtement ou du produit moulé se traduit, soit par un renforcement accru de la matrice, soit par un effet combiné de renforcement et de flexibilité accrus, en fonction de la fonctionnalité, compatibilité et Tg de la microparticule greffée chimiquement à la matrice hôte, la microparticule se comportant comme une microcharge greffée ou non et dure ou flexible.

10 D'autre part, suivant la nature des fonctions réactives, en particulier dans le cas d'insaturations réticulables par voie radicalaire, ces microparticules peuvent être utilisées seules ou en tant que composant prédominant d'une matrice réticulable. Ceci reste aussi valable pour des microparticules différentes portant des fonctions f1 et/ou f2 et/ou f3
15 et/ou f4 distinctes mais réactives entre elles pouvant ainsi réaliser un système réactif bicomposant, ce système n'étant que le composant unique ou prédominant de la composition. Ceci est en particulier intéressant dans le cas des microparticules utilisables comme poudres réticulables pour des systèmes de revêtement ou de moulage.

20 Les compositions de revêtement ou de moulage concernées peuvent trouver des applications dans des domaines très variés tels que les vernis de protection, les peintures, adhésifs, encres, composites et matrices pour composites, poudres à mouler ou pour revêtements, ou les produits moulés. A ce titre, des additifs et/ou charges usuelles peuvent être
25 présentes en fonction de l'application visée.

Les exemples suivants peuvent illustrer la présente invention sans aucune limitation du choix des paramètres décrits.

EXEMPLE 1Synthèse de microparticules réticulées (MPR)

94 g de n-heptane et 93.5 g de propanol-2 sont introduits dans un réacteur de 500 ml équipé d'un réfrigérant et d'une agitation mécanique et sous un léger flux d'azote. La température a été portée à 70°C. Un mélange de monomères (méth)acryliques de composition donnée ci-dessous a ensuite été chargée dans le réacteur :

10	acrylate d'octadécyle (ODA) :	31.0 g	soit 30% molaire (par rapport aux monomères)
	acrylate de butyle (BA) :	20.2 g	soit 48% molaire
	méthacrylate de méthyle (MMA) :	3.3 g	soit 10% molaire
	méthacrylate de glycidyle (GMA) :	3.0 g	soit 6% molaire
	diacrylate d'hexane diol (HDDA) :	4.8 g	soit 6% molaire

15 La composition par composé A, B, C, D est la suivante :

Monomère A = 30% en mole de ODA

Monomère B = 6% en mole de HDDA

Monomère C = 48% en BA et 10% en mole de MMA

Monomère D = 6% en mole de GMA

20 La température est stabilisée à 70°C et 0.52 g d'azobisisobutyronitrile (AIBN) est introduit dans le réacteur, soit 10 mmol/l par rapport aux monomères. La réaction se déroule à température isotherme (70°C) pendant 5 h, sans noter d'exothermie significative. La dispersion reste transparente et homogène, de faible viscosité durant toute la durée de la synthèse. A la fin des 5h de réaction, la conversion des monomères est supérieure à 95% d'après le suivi des monomères par chromatographie à exclusion stérique (SEC) et par la mesure du taux de solides dans la solution. Les MPR formées sont isolées par distillation des solvants de synthèse. Le réfrigérant est remplacé par une colonne à distiller et la température de la dispersion est progressivement augmentée jusqu'à 105°C. Les MPR sont ensuite séchées sous vide (20 mbars) pour retirer toute trace de solvant résiduel. Les MPR,

25

30

une fois séchées, ont l'aspect d'une cire, collante à température ambiante. La taille et la masse molaire des MPR sont déterminées par une technique de diffusion de lumière LASER (réf. DAWN WYATT Technology à $\lambda = 632 \text{ nm}$) à angles multiples en sortie des colonnes de chromatographie par exclusion stérique (SEC-MALLS). Cette technique permet l'accès à la masse molaire moyenne en masse vraie, $\overline{M_w}$, ainsi qu'au rayon de giration moyen R_z des particules gonflées par la phase mobile (solvant = tétrahydrofurane). Les valeurs ainsi déterminées sont $\overline{M_w} = 3.10^6 \text{ g/mol}$ et $\overline{R_z} = 54 \text{ nm}$.

Les MPR synthétisées portent des fonctions époxy à une concentration mesurée de $3,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/g}$.

EXEMPLE 2

Les MPR synthétisées dans l'Exemple 1 sont modifiées par acrylation. Les groupes époxydes des MPR sont modifiés chimiquement par réaction avec l'acide acrylique (AA) à 100°C en présence d'un catalyseur de réaction, 0,8% en poids de diisopropyle salicylate de chrome III (CrDIPS) et de 0,3% en poids d'hydroquinone pour éviter toute polymérisation radicalaire des fonctions acryliques. Grâce à la faible viscosité des MPR en masse à 100%, la modification chimique se déroule sans solvant, dans un réacteur agité de 250 ml équipé d'un réfrigérant et sous un léger flux d'azote. L'acide acrylique est introduit en léger excès tel que $[\text{acide}] / [\text{époxy}] = 1.05$. En fin de modification chimique, les MPR obtenues ont une concentration en double liaisons acryliques réactives $[\text{C}=\text{C}] = 3.2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/g}$. Ceci correspond à un taux d'acrylation de 90% mesuré par dosage chimique standard des fonctions époxy résiduelles. L'aspect à température ambiante est identique à l'Exemple 1.

EXEMPLE 3Comparatif

L'invention est comparée à l'état de l'art connu en remplaçant ici
 5 l'ODA de l'Exemple 1 par un polymère stabilisant selon la méthode de l'art
 antérieur à base de ODA. La composition finale des MPR est globalement
 celle de l'Exemple 1 (12,5% en poids de stabilisant polymère ou de
 stabilisant monomère / total).

Synthèse de l'agent stabilisant polymère

10 Un copolymère de ODA et de GMA de rapport molaire 90/10 est
 synthétisé par polymérisation radicalaire en solution dans le toluène. Ce
 copolymère a été ensuite acrylé selon la méthode décrite dans l'Exemple 2.
 La masse molaire $\overline{M_w}$ du copolymère stabilisant déterminée par
 chromatographie par exclusion stérique est de 8700 g/mol. La
 15 fonctionnalité moyenne du copolymère est d'environ 2.2 C=C/chaîne. Le
 produit final est un solide fortement cristallin à température ambiante.

Synthèse de MPR avec l'agent stabilisant polymère décrit
précédemment

La synthèse se déroule dans les mêmes conditions que pour
 20 l'Exemple 1. La composition est donnée ci-dessous :

	n-heptane :	94.5 g
	propanol-2 :	94 g
	polymère stabilisant précédemment décrit :	31.1 g
	BA :	22 g
25	MMA :	3.4 g
	GMA :	3.3 g
	HDHA :	2.6 g
	AIBN :	0.52 g

La composition molaire globale finale des MPR est donc de :

30 ODA/BA/MMA/GMA/HDHA = 27/50/10/9/4% en mole

Elle correspond approximativement à la même composition molaire des MPR synthétisées avec l'agent stabilisant ODA seul, décrit dans l'Exemple 1.

La dispersion reste de faible viscosité durant toute la durée de la
5 synthèse mais elle devient légèrement opalescente après environ 2 h de réaction. La taille comme la masse des MPR est déterminée par SEC-MALLS : $\overline{M}_w = 3.10^5$ g/mol et $\overline{R}_z = 39$ nm. Les MPR se présentent sous forme d'un solide cristallin à température ambiante.

Modification chimique par acrylation des MPR décrites
10 précédemment

La modification chimique par acrylation s'est déroulée de la même façon que celle décrite dans l'Exemple 2. Après modification chimique, les MPR obtenues avaient une concentration en double liaisons acryliques réactives $[C=C] = 3.5 \cdot 10^{-4}$ mol/g. L'aspect à température ambiante reste
15 identique comme précédemment.

EXEMPLE 4

Caractérisation comparative

20 Les MPR de l'Exemple 1 et Exemple 2 avec le monomère stabilisant ODA d'une part et de l'Exemple 3 d'autre part, avec le polymère stabilisant à base de ODA sont comparées ici en termes de caractéristiques physiques et chimiques :

Analyse calorimétrique différentielle : température de fusion et de
25 transition vitreuse

Les MPR sont caractérisées par analyse calorimétrique différentielle (DSC METTLER). Des échantillons d'environ 15 mg sont placés dans des creusets en aluminium. La vitesse de montée en température est de 10°C/min. sur une plage de température de -100 à +200°C. Les balayages
30 sont effectués sous flux d'argon. Les MPR des Exemples 1 et 3 montrent un début de température de transition vitreuse, $T_{g\text{onset}} = -20^\circ\text{C}$. La transition vitreuse est beaucoup moins prononcée pour les MPR

synthétisées avec le polymère stabilisant. Elles sont toutes deux semi-cristallines. Les MPR synthétisées avec le monomère stabilisant ODA ont un pic de fusion $T_m = 27^\circ\text{C}$, pour une amplitude $\Delta H_m = 21 \text{ J/g}$. Les MPR synthétisées avec le polymère stabilisant à base de ODA ont un pic de fusion $T_m = 44^\circ\text{C}$, pour une amplitude $\Delta H_m = 44 \text{ J/g}$. Les MPR synthétisées avec le polymère stabilisant à base de ODA sont donc beaucoup plus cristallines que celles synthétisées avec le monomère stabilisant ODA, pour la même composition globale, du fait de la concentration locale élevée des motifs ODA.

10 Photopolymérisation du mélange MPR + monomère acrylate

Pour comparer les réactivités des MPR, des tests de photocalorimétrie différentielle sont réalisés.

Les MPR acrylées, des Exemples respectifs 2 et 3, sont mélangées à 10% en masse avec l'acrylate d'isobornyle IBOA. 1% en masse de photoamorceur 2,2-dimethoxy-2-phenylacetophenone est également additionné. Les mélanges sont préparés à température ambiante. La solution contenant les MPR synthétisées avec les polymères stabilisants à base de ODA est solide jusqu'à environ 15°C . Elle est opalescente jusqu'à 30°C environ et devient transparente et de faible viscosité pour des températures supérieures. La solution avec les MPR synthétisées avec le monomère stabilisant ODA reste liquide et de faible viscosité au moins pour une température $\geq 4^\circ\text{C}$ et est toujours transparente. Ces différences proviennent de la très forte cristallinité des MPR synthétisées avec le polymère stabilisant à base de ODA.

25 Environ 5 mg de chaque solution décrite ci-dessus sont placés dans des creusets en aluminium pour ces tests de photocalorimétrie différentielle. Les creusets sont placés dans un photocalorimètre type PERKIN ELMER type DSC 7 sous flux d'azote avec un isotherme à 50°C pendant 2 min. avant le début de l'irradiation UV pour assurer la stabilisation en température des échantillons, la purge du photocalorimètre ainsi que la fusion complète des parties cristallines. 30 L'irradiation UV ($\lambda = 350 \text{ nm}$) se déroule à 50°C pendant 20 min. pour

atteindre la conversion maximale. La figure 1 ci-jointe présente la comparaison des résultats pour les deux types de MPR comparés. Le temps d'irradiation $t = 0$ s correspond au début de l'irradiation UV.

Cette figure démontre que les MPR synthétisées selon l'invention
 5 sont beaucoup plus réactives que celles obtenues selon la méthode courante de l'état de l'art à base de ODA. Cette différence de réactivité démontre que les fonctions réactives sont affectées par la présence du polymère stabilisant qui joue le rôle d'une barrière limitant l'accès à ces fonctions.

10

EXEMPLE 5

Le procédé décrit dans l'Exemple 1 est repris pour la synthèse de MPR de composition suivante :

15 Monomère A = 52% en mole de IBOA + 30% en mole de ODA
 Monomère B = 5% en mole de HDDA
 Monomère D = 13% en mole de GMA

La dispersion garde une faible viscosité durant toute la synthèse et reste transparente. La taille $\overline{R_z}$ et la masse molaire $\overline{M_w}$ déterminées
 20 comme précédemment sont :

$$\overline{M_w} = 1.1.10^5 \text{ g/mol et } \overline{R_z} = 21 \text{ nm}$$

La dispersion de la taille des microparticules est extrêmement faible avec 95% des microparticules ayant une taille entre 10 et 25 nm.

Les MPR ont l'aspect d'une cire à température ambiante. L'analyse
 25 calorimétrique différentielle montre que les MPR sont semi-cristallines, avec une fusion observée à $T_m = 15^\circ\text{C}$ et une transition vitreuse $T_{g\text{onset}} = 61^\circ\text{C}$.

EXEMPLE 6

30

Les MPR décrites dans l'Exemple 5 sont modifiées par acrylation suivant la méthode de l'Exemple 2. La conversion finale des groupes

époxydes est de 67%. Ce qui permet aux MPR d'avoir une concentration en double liaisons acryliques réactives de $[C=C] = 3.7.10^{-4}$ mol/g.

EXEMPLE 7

5

Des MPR sont synthétisées comme décrit dans l'Exemple 5 mais en combinant deux monomères stabilisants A : l'acrylate de lauryle (C_{12}) et l'acrylate d'isobornyle :

Monomère A = 52% en mole de IBOA + 30% en mole d'acrylate de lauryle (acrylate à chaîne aliphatique en C_{12})

Monomère B = 5% en mole de HDDA

Monomère D = 13% en mole de GMA

La dispersion garde une faible viscosité durant toute la synthèse et reste transparente. La taille et la masse molaire sont :

15 $\overline{M}_w = 3.8.10^5$ g/mol et $\overline{R}_z = 27$ nm

L'aspect est celui d'un liquide visqueux à température ambiante. L'analyse calorimétrique différentielle montre que les MPR sont amorphes et qu'elles ont deux transitions vitreuses distinctes. La première transition vitreuse est à $T_g^{\text{onset}} = -22^\circ\text{C}$ et la deuxième à $T_g^{\text{onset}} = 62^\circ\text{C}$.

20

EXEMPLE 8

Des MPR sont synthétisées comme dans l'Exemple 5 mais en additionnant un deuxième monomère stabilisant A : l'acrylate de docosanol (C_{22}) :

Monomères A = 52% en mole de IBOA + 30% en mole d'acrylate de docosanol (acrylate à chaîne aliphatique en C_{22})

Monomère B = 5% en mole de HDDA

Monomère D = 13% en mole de GMA

30 La dispersion garde une faible viscosité durant toute la synthèse et reste transparente. La taille et la masse molaire sont :

$\overline{M}_w = 3.5.10^4$ g/mol et $\overline{R}_z = 19$ nm

Aspect : solides à température ambiante. L'analyse calorimétrique différentielle montre que les MPR sont semi-cristallines. Elles présentent une fusion à $T_m = 36^\circ\text{C}$ et elles ont une transition vitreuse à $T_g^{\text{onset}} = 66^\circ\text{C}$.

5 EXEMPLE 9

Des MPR sont synthétisées comme dans l'Exemple 5 mais en augmentant le taux molaire du monomère stabilisant A : IBOA :

Monomère A = 76% en mole de IBOA

10 Monomère B = 5% en mole de HDDA

Monomère D = 19% en mole de GMA

La dispersion a une faible viscosité durant toute la synthèse et reste transparente. La taille et la masse molaire des MPR sont :

$\overline{M_w} = 5.8.10^5 \text{ g/mol}$ et $\overline{R_z} = 31 \text{ nm}$

15 Aspect : solide à température ambiante, qui peut être broyé sous forme d'une fine poudre blanche. L'analyse calorimétrique différentielle montre que les MPR sont amorphes. Elles présentent une seule transition vitreuse à $T_g^{\text{onset}} = 62^\circ\text{C}$.

20 EXEMPLE 10

Les MPR décrites dans l'Exemple 9 sont acrylées par réaction avec l'acide acrylique (AA), à 100°C , en présence d'un catalyseur de réaction, 0,8% en masse de diisopropyle salicylate de chrome III (CrDIPS), et de
 25 0.3% en masse d'hydroquinone pour éviter toute polymérisation radicalaire des fonctions acryliques. A cause de la forte viscosité de ces MPR en masse à 100°C , la modification chimique se déroule à 50% en solution dans le toluène, dans un réacteur de 250 ml équipé d'un réfrigérant et d'une agitation mécanique et sous un léger flux d'azote.
 30 L'acide acrylique est introduit en léger excès par rapport aux groupes époxydes tel que $[\text{acide}]/[\text{époxy}] = 1.05$. En fin de modification chimique, les MPR sont séchées sous vide à 20 mbars à température ambiante. La

conversion finale des groupes époxydes est de 95%, ce qui correspond à une concentration en double liaisons acryliques réactives de $[C=C] = 9.1.10^{-4}$ mol/g. L'aspect est identique à celui des MPR décrites dans l'Exemple 9. Une fine poudre de MPR est finalement obtenue à 5 température ambiante.

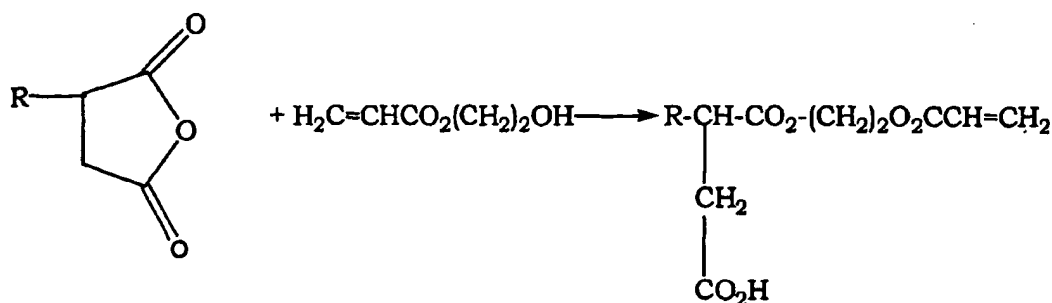
EXEMPLE 11

Un monomère stabilisant A, comportant une insaturation éthylénique et une deuxième fonction réactive f2 différente de l'insaturation éthylénique a été synthétisé. L'emploi de ce monomère stabilisant permet la synthèse de MPR portant des groupements réactifs f2 préférentiellement en surface.

Synthèse du monomère stabilisant doublement fonctionnalisé : f2 : -

15 CO₂H

Le monomère stabilisant doublement fonctionnalisé est basé sur la condensation d'un anhydride alkenyl succinique avec l'acrylate hydroxyéthyle (HEA) selon le schéma suivant :



20

Le radical R- est un mélange équimolaire de $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_{12}\text{CH}_3$ et de $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_3$ correspondant à un mélange équimolaire d'anhydride n-hexadécényl succinique et d'anhydride n-octadécényl succinique, fourni par Pentagon sous l'appellation Pentasize 68. La 25 condensation s'est effectuée en masse à 60°C, sous un léger flux d'azote. Dans ces conditions, le groupe carboxyle formé ne réagit pas. Après 9 h de

réaction, le taux d'estérification est de 80%. Le produit synthétisé nommé AASA68 a une masse molaire théorique de 452 g/mol. AASA68 est un liquide transparent à température ambiante.

Synthèse de MPR avec le monomère stabilisant AASA68

- 5 La synthèse se déroule selon le procédé décrit dans l'Exemple 1. La composition des monomères est :

Monomère A = 30% en mole de AASA68 + 65% en mole de IBOA

Monomère B = 5% en mole de HDDA

- La dispersion est de faible viscosité durant toute la synthèse et reste
10 transparente. La taille et la masse molaire sont :

$$\overline{M_w} = 1.8.10^5 \text{ g/mol et } \overline{R_z} = 20 \text{ nm}$$

EXEMPLE 12

- 15 Des MPR non fonctionnalisées sont synthétisées selon le procédé décrit dans l'Exemple 1. La composition est :

Monomère A = 30% en mole de ODA

Monomère B = 5% en mole de HDDA

Monomère C = 65% en mole de BA

- 20 La dispersion garde une faible viscosité durant toute la synthèse et reste transparente. Les MPR séchées ont l'aspect d'une cire collante à température ambiante.

EXEMPLE 13

25

Des MPR fonctionnalisées par des groupes carboxyles sont synthétisées selon le procédé de l'Exemple 1. La composition des monomères est :

Monomère A = 30% en mole de ODA

- 30 Monomère B = 5% en mole de HDDA

Monomère D = 65% en mole de AA

La dispersion garde une faible viscosité durant toute la synthèse et reste transparente. La taille et la masse molaire des MPR sont :

$$\overline{M_w} = 9.0.10^5 \text{ g/mol et } \overline{R_z} = 30 \text{ nm}$$

Les MPR séchées ont l'aspect d'un solide à température ambiante,
5 qui peut être broyé sous forme d'une fine poudre.

Ce type de MPR présente la particularité d'être hydrosoluble après la neutralisation des groupes carboxyles.

EXEMPLE 14

10

Les MPR de l'Exemple 13 sont méthacrylées partiellement avec le méthacrylate de glycidyle à 100°C en présence d'un catalyseur de réaction, 0,8% de diisopropyle salicylate de chrome III (CrDIPS) et de 0.3% en masse d'hydroquinone pour éviter toute polymérisation radicalaire des
15 fonctions acryliques. A cause de la forte viscosité de ces MPR en masse à 100°C, la méthacrylation est réalisée à 50% en poids dans le toluène, dans un réacteur agité de 250 ml équipé d'un réfrigérant et sous un léger flux d'azote, avec un rapport : [acide]/[époxyde] = 6.7. Le taux de méthacrylation final est de 15%, ce qui correspond à une concentration en
20 double liaisons acryliques réactives de $[C=C] = 6.4.10^{-4} \text{ mol/g}$ tout en conservant des groupes carboxyles réactifs $[COOH] = 3.5.10^{-3} \text{ mol/g}$. Les MPR séchées sous vide (20 mbars) à température ambiante ont un aspect identique à celui des MPR décrites dans l'Exemple 13. Une fine poudre de MPR est obtenue à température ambiante.

25

EXEMPLE 15

Des MPR fonctionnalisées par des fonctions fl hydroxyles sont synthétisées en remplaçant dans l'Exemple 9 le GMA par le méthacrylate
30 d'hydroxyéthyle (HEMA). La composition des monomères est donnée ci-dessous :

Monomère A = 76% en mole de IBOA

Monomère B = 5% en mole de HDDA

Monomère D = 19% en mole de HEMA

La dispersion garde une faible viscosité durant toute la synthèse et reste transparente. La taille et la masse molaire des MPR sont :

5 $\overline{M}_w = 7.5.10^5 \text{ g/mol}$ et $\overline{R}_z = 32 \text{ nm}$

Les MPR séchées sont solides à température ambiante et peuvent être broyées sous forme d'une fine poudre.

EXEMPLE 16

10

Des MPR fonctionnalisées par des groupes fl anhydrides sont synthétisées selon le procédé de l'Exemple 5 avec le n-heptane comme solvant, en introduisant un monomère D : l'anhydride itaconique (IA). La composition des monomères est :

15 Monomère A = 30% en mole de ODA + 55% en mole de IBOA

Monomère B = 5% en mole de HDDA

Monomère D = 10% en mole de IA

La dispersion garde une faible viscosité durant toute la synthèse et elle reste transparente.

20

EXEMPLE 17

Des MPR sont synthétisées selon le procédé décrit dans l'Exemple 1, avec diverses concentrations en monomère B. L'agent de réticulation
25 choisi est le diacrylate d'hexane diol.

Concentration en monomère B = 2,5% en mole

Composition des MPR :

Monomère A = 30% en mole de ODA + 54% en mole de IBOA

Monomère B = 2,5% en mole de HDDA

30 Monomère D = 13,5% en mole de GMA

La dispersion garde une faible viscosité durant toute la synthèse et reste transparente. La taille et la masse molaire des MPR sont :

$$\overline{M_w} = 2.4.10^4 \text{ g/mol et } \overline{R_z} = 22 \text{ nm}$$

Concentration en monomère B = 10% en mole

Compositions des MPR :

Monomère A = 30% en mole de ODA + 48% en mole de IBOA

5 Monomère B = 10% en mole de HDDA

Monomère D = 12% en mole de GMA

La dispersion reste transparente, garde une faible viscosité durant toute la synthèse mais sa viscosité augmente légèrement. La taille et la masse molaire des MPR sont :

10 $\overline{M_w} = 4.2.10^6 \text{ g/mol et } \overline{R_z} = 54 \text{ nm}$

EXEMPLE 18

Des MPR caoutchoutiques à température ambiante sont
15 synthétisées en introduisant comme monomère C : l'acrylate de butyle (BA) selon le procédé décrit dans l'Exemple 1. La composition des monomères est :

Monomère A = 30% en mole de ODA

Monomère B = 5% en mole de HDDA

20 Monomère C = 52% en mole de BA

Monomère D = 13% en mole de GMA

La dispersion garde une faible viscosité durant toute la synthèse et reste transparente. La taille et la masse molaire des MPR sont :

$$\overline{M_w} = 1.3.10^5 \text{ g/mol et } \overline{R_z} = 22 \text{ nm}$$

25 Les MPR séchées ont l'aspect d'une cire, collante à température ambiante. L'analyse calorimétrique différentielle montre que les MPR sont semi-cristallines. Elles présentent une fusion d'une phase cristalline à $T_m = 27^\circ\text{C}$ et elles ont une transition vitreuse à $T_{g\text{onset}} = -27^\circ\text{C}$.

EXEMPLE 19

Les MPR décrites dans l'Exemple 18 sont modifiées chimiquement par acrylation partielle comme décrit dans l'Exemple 2. Le taux
 5 d'acrylation des groupes époxydes est de 35%, ce qui correspond à une concentration en doubles liaisons acryliques réactives de $[C=C] = 2.4.10^{-4}$ mol/g et une concentration en fonctions époxydes réactive de $[époxy] = 4.5.10^{-4}$ mol/g.

10 EXEMPLE 20

Concentration en polymérisables = 15% en poids (procédé selon exemple 9)

Composition du mélange réactionnel :

15 n-heptane = 127.5 g

propanol-2 = 127.5 g

Monomère A = IBOA = 35.9 g (soit 76% en mole par rapport aux monomères)

20 Monomère B = HDDA = 2,6 g (soit 5% en mole par rapport aux monomères)

Monomère D = GMA = 6,2 g (soit 19% en mole par rapport aux monomères)

Amorceur : AIBN = 0,40 g (soit 10 mmol/L par rapport aux monomères)

25 La dispersion reste transparente durant toute la synthèse et sa viscosité reste très faible. La taille et la masse molaire des MPR sont :

$\overline{M_w} = 4.0.10^4$ g/mol et $\overline{R_z} = 13$ nm

Concentration en polymérisables = 30% en poids (procédé selon exemple 5)

30 Composition du mélange réactionnel :

n-heptane = 105.5 g

propanol-2 = 105.5 g

Monomères A = IBOA = 41.4 g (soit 52% en mole par rapport aux monomères)

ODA = 37.2 g (soit 30% en mole par rapport aux monomères)

5 Monomère B = HDDA = 4,3 g (soit 5% en mole par rapport aux monomères)

Monomère D = GMA = 7,1 g (soit 13% en mole par rapport aux monomères)

10 Amorceur : AIBN = 0,79 g (soit 10 mmol/L par rapport aux monomères)

La dispersion reste transparente durant toute la synthèse mais sa viscosité augmente légèrement.

EXEMPLE 21

15

Des MPR sont synthétisées selon le procédé de l'Exemple 5, avec différents milieux de dispersion.

Milieu de dispersion : n-heptane seul

Composition du mélange réactionnel :

20 n-heptane = 210.5 g

Monomères A = IBOA = 32.2 g (soit 52% en mole par rapport aux monomères)

ODA = 29.0 g (soit 30% en mole par rapport aux monomères)

25 Monomère B = HDDA = 3,4 g (soit 5% en mole par rapport aux monomères)

Monomère D = GMA = 5,5 g (soit 13% en mole par rapport aux monomères)

30 Amorceur : AIBN = 0,62 g (soit 10 mmol/L par rapport aux monomères)

La dispersion devient opalescente en cours de synthèse et sa viscosité augmente fortement. La taille et la masse molaire des MPR sont :

$\overline{M_w} = 3.5.10^6$ g/mol et $\overline{R_z} = 56$ nm

Milieu de dispersion : propanol-2 seul

Composition du mélange réactionnel :

propanol-2 = 210.2 g

5 Monomères A = IBOA = 32.2 g (soit 52% en mole par rapport aux monomères)

ODA = 29.0 g (soit 30% en mole par rapport aux monomères)

10 Monomère B = HDDA = 3,4 g (soit 5% en mole par rapport aux monomères)

Monomère D = GMA = 5,5 g (soit 13% en mole par rapport aux monomères)

Amorceur : AIBN = 0,62 g (soit 10 mmol/L par rapport aux monomères)

15 La dispersion devient légèrement opalescente en cours de synthèse et sa viscosité reste faible. La taille et la masse molaire des MPR sont :

$\overline{M_w} = 1.3.10^5$ g/mol et $\overline{R_z} = 33$ nm

Milieu de dispersion : mélange n-heptane/propanol-2 : 25/75 en masse

20 Composition du mélange réactionnel :

n-heptane = 53 g

propanol-2 = 158 g

Monomères A = IBOA = 32.2 g (soit 51% en mole par rapport aux monomères)

25 ODA = 29.2 g (soit 30% en mole par rapport aux monomères)

Monomère B = HDDA = 3,9 g (soit 6% en mole par rapport aux monomères)

30 Monomère D = GMA = 5,5 g (soit 13% en mole par rapport aux monomères)

Amorceur : AIBN = 0,62 g (soit 10 mmol/L par rapport aux monomères)

La dispersion reste transparente durant la synthèse et sa viscosité reste très faible. La taille et la masse molaire des MPR sont :

$$\overline{M}_w = 8.6.10^4 \text{ g/mol et } \overline{R}_z = 25 \text{ nm}$$

5 EXEMPLE 22

Le procédé décrit dans l'Exemple 1 est repris pour la synthèse de MPR de composition suivante :

Monomère A = 20% en mole d'acrylate d'octadécyle (ODA) + 20% en
10 mole de méthacrylate d'octadécyle (ODMA)

Monomère B = 5% en mole de HDDA

Monomère C = 40% en mole de MMA

Monomère D = 15% en mole de GMA

La dispersion devient légèrement opalescente durant la synthèse et
15 sa viscosité augmente. La taille et la masse molaire des MPR sont :

$$\overline{M}_w = 8.6.10^6 \text{ g/mol et } \overline{R}_z = 50 \text{ nm}$$

EXEMPLE 23

Procédé en continu

20

Des microparticules polymères réticulées (MPR) sont synthétisées par polymérisation radicalaire en dispersion, dans un mélange de n-heptane et de propanol-2 (à 50/50 en masse), tel que la concentration en monomères soit égale à 25% en masse. La stabilisation des MPR est
25 obtenue par l'acrylate d'octadécyle (ODA). L'introduction des monomères (méth)acryliques se déroule en continu pour réduire les dérives de composition au cours de la synthèse des MPR formées.

Un mélange de solvants (I), 56,5 g de n-heptane et 56 g de propanol-2 est introduit dans un réacteur agité de 500 ml équipé d'un réfrigérant et
30 sous un léger flux d'azote. La température est portée à 70°C et stabilisée à $\pm 1^\circ\text{C}$.

Un mélange (II) de solvants, de monomères (méth)acryliques et d'amorceur, de composition donnée ci-dessous est mélangé dans un ballon de 500 ml à température ambiante et sous un léger flux d'azote :

n-heptane = 56,0 g

5 propanol-2 = 56,5 g

Monomères A = acrylate d'octadécyle (ODA) = 39,8 g (soit 30% en mole par rapport aux monomères)

Monomère B = diacrylate d'hexane diol (HDDA) = 4,7 g (soit 5% molaire)

10 Monomère C = méthacrylate de méthyle (MMA) = 18,4 g (soit 45% molaire)

Monomère D = méthacrylate de glycidyle (GMA) = 11,6 g (soit 20% molaire)

15 Amorceur : AIBN = 0,66 g (soit 10 mmol/L par rapport aux monomères)

Après stabilisation du mélange (I) à 70°C, le mélange (II) est introduit en continu, grâce à une pompe, dans le réacteur contenant le mélange (I). L'introduction de (II) s'effectue sur une période de 3 h. La réaction se déroule en isotherme à 70°C sans noter d'exothermie significative. A la fin de l'introduction du mélange (II), une post-réaction a lieu à 70°C pendant 4 h. La dispersion reste transparente et homogène, de faible viscosité durant toute la durée de la synthèse. Les MPR formées sont isolées par distillation des solvants de synthèse. Le réfrigérant est remplacé par une colonne à distiller et la température de la dispersion est progressivement augmentée jusqu'à 105°C. Les MPR sont ensuite séchées sous vide (20 mbars) pour retirer toute trace de solvant résiduel. Les MPR, une fois séchées, ont l'aspect d'un solide à température ambiante, qui peut être broyé sous forme d'une fine poudre. La taille et la masse molaire des MPR sont déterminées par une technique de diffusion de lumière LASER à angles multiples en sortie de colonnes de chromatographie par exclusion stérique (SEC-MALLS). Les valeurs déterminées pour les MPR précédemment décrites sont $\overline{M}_w = 1.3.10^6$ g/mol et $\overline{R}_z = 41$ nm. Les MPR

obtenues sont fonctionnalisées époxydes avec une concentration en groupement époxydes de : $1.1.10^{-3}$ mol/g.

EXEMPLE 24

5

Le procédé décrit dans l'Exemple 23 a été repris pour la synthèse des MPR de composition suivante :

Monomères A : 25% en mole de ODA + 35% en mole de IBOA

Monomère B : 5% en mole de diméthacrylate de polyéthylène glycol

10 (M = 600)

Monomère C : 20% en mole de monométhylacrylate méthyl éther de polyéthylène glycol (M = 1000)

Monomère D : 15% en mole de GMA

La dispersion reste transparente durant la synthèse et sa viscosité
15 reste faible. La taille et la masse molaire des MPR sont :

$$\overline{M}_w = 2.3.10^6 \text{ g/mol et } \overline{R}_z = 39 \text{ nm}$$

Ce type de MPR présente la particularité d'être hydrodispersible.

EXEMPLE 25

20

Les MPR décrites dans l'Exemple 24 sont acrylées comme décrit dans l'Exemple 2. Le taux d'acrylation des groupes époxydes est de 95%, ce qui correspond à une concentration en double liaisons acryliques réactives de $[C=C] = 3.6.10^{-4}$ mol/g.

25

EXEMPLE 26

Procédé en deux étapes successives : discontinue + continue

Des microparticules polymères réticulées (MPR) sont synthétisées
30 par polymérisation radicalaire en dispersion, dans un mélange de n-heptane et de propanol-2. L'introduction des monomères (méth)acryliques se déroule par étape pour obtenir des MPR avec une structure contrôlée.

Un mélange (I) de solvants, des monomères acryliques et d'amorceur radicalaire dont la composition est décrite ci-dessous, est introduit dans un réacteur agité de 500 ml équipé d'un réfrigérant et sous un léger flux d'azote. La température est portée à 70°C et stabilisée à $\pm 1^\circ\text{C}$.

- 5 n-heptane = 84,5 g
 propanol-2 = 84,5 g
 Monomères A = acrylate d'octadécyle (ODA) = 28,9 g (soit 30% molaire par rapport aux monomères de (I))
 Monomère B = diacrylate d'hexane diol (HDDA) = 0,83 g (soit 1% molaire par rapport aux monomères de (I))
 10 Monomère C = acrylate de butyle (BA) = 26,2 g (soit 69% molaire par rapport aux monomères de (I))
 Amorceur : AIBN = 0,66 g (soit 10 mmol/L par rapport à l'ensemble des monomères)

- 15 La réaction se déroule à température isotherme de 70°C pendant 2 h sans noter d'exothermie significative. La dispersion reste transparente et homogène, de faible viscosité durant toute cette période. A la fin des 2 h de réaction, un mélange (II) de solvants et de monomères (méth)acryliques, de composition donnée ci-dessous, est mélangé dans un ballon de 500 ml
 20 à température ambiante et sous un léger flux d'azote, puis introduit en continu dans le réacteur contenant le mélange (I) :

- n-heptane = 28,2 g
 propanol-2 = 28,2 g
 Monomères A = acrylate d'isobornyle (IBOA) = 15,6 g (soit 80% en mole par rapport aux monomères (II))
 25 Monomère B = diacrylate d'hexane diol (HDDA) = 1,1 g (soit 5% molaire par rapport aux monomères (II))
 Monomère D = méthacrylate de glycidyle (GMA) = 2,0 g (soit 15% molaire par rapport aux monomères (II))

- 30 L'introduction de (II) s'effectue sur une période de 3 h. La réaction est réalisée à température isotherme de 70°C sans noter d'exothermie significative. A la fin de l'introduction du mélange (II), une post-réaction à

70°C a lieu pendant 2 h. La dispersion reste transparente et homogène, de faible viscosité durant toute la durée de la synthèse. Les MPR formées sont isolées par distillation des solvants de synthèse comme précédemment décrit en augmentant la température progressivement jusqu'à 105°C. Les MPR sont ensuite séchées sous vide pour retirer toute trace de solvant résiduel. La taille et la masse molaire des MPR sont déterminées par une technique de diffusion de lumière LASER à angles multiples en sortie de colonnes de chromatographie par exclusion stérique (SEC-MALLS). Les valeurs déterminées pour les MPR sont :

10 $\overline{M}_w = 1.6.10^4$ g/mol et $\overline{R}_z = 18$ nm

Grâce aux groupes époxydes introduits par GMA, les MPR synthétisées portent des fonctions réactives, époxydes et préférentiellement en surface.

15 EXEMPLE 27

Application revêtements

Des MPR précédemment décrites sont utilisées ici dans des revêtements réticulables.

20 Réticulation par photopolymérisation radicalaire

Une formulation est effectuée à température ambiante contenant :

2,85 g de MPR décrites dans l'Exemple 10

4,66 g de IBOA

1,99 g d'acrylate d'éthoxy éthoxy éthyle (EEEA)

25 0,20 g de Irgacure 184

0,30 g de Darocur 1173

Après mélange, la solution obtenue est transparente, homogène et de faible viscosité. Un film de cette solution de 125 µm d'épaisseur est déposé sur une plaque de verre. Ce film est photopolymérisé par 8 passages successifs à 5 m/min. sous une lampe UV de forte puissance (lampe FUSION type H, 120 W/cm). Après réticulation, le film est transparent et dur. Il présente un excellent compromis dureté/flexibilité.

Un test de traction effectué sur ces films à 21°C à une vitesse de déformation de 1 mm/min donne une déformation à la rupture de 65% et une contrainte à la rupture de 12 MPa et un module de Young $E = 130$ MPa.

5

EXEMPLE 28

Application revêtements

Réticulation par photopolymérisation cationique

10 Une formulation est effectuée à 50°C contenant :

0,97 g de MPR décrites dans l'Exemple 15

8,73 g d'époxy cycloaliphatique SARCAT K126

0,30 g de photoinitiateur SARCAT KI85

Après mélange, la solution obtenue est transparente, homogène et
15 de faible viscosité à 50°C. Un film de cette solution de 125 μm d'épaisseur est déposé sur une plaque de verre. Ce film est photopolymérisé par 10 passages successifs à 3 m/min. sous une lampe UV de forte puissance (lampe FUSION type H, 120 W/cm). Une post-réaction a lieu en étuve à 105°C pendant 2 h. Après réticulation, le film est transparent et dur. Il
20 présente une souplesse et un aspect améliorés.

EXEMPLE 29

Application revêtements

Réticulation par polymérisation radicalaire thermique

25 Une formulation contenant :

1,98 g de MPR décrites dans l'Exemple 6

7,92 g de IBOA

0,10 g de AIBN

30 est effectuée à température ambiante. Après mélange, la solution obtenue est transparente, homogène et de faible viscosité. Un film de cette solution de 125 μm d'épaisseur est déposé sur une plaque de verre. Ce

film est polymérisé thermiquement à 80°C pendant 2 h. Après réticulation, le film est transparent et dur. Le film libre présente une bonne flexibilité.

EXEMPLE 30

5 Application revêtements

Réticulation par polymérisation radicalaire thermique d'un MPR hydrodispersé

Une formulation est effectuée à température ambiante contenant :

- 10 2,00 g de MPR décrites dans l'Exemple 25
8,00 g d'eau

Après mélange, la solution obtenue est laiteuse, stable et d'assez faible viscosité. Un film de cette solution de 100 µm d'épaisseur est déposé sur une plaque de verre. L'eau est évaporée à 70°C pendant 1 h puis le
15 film est polymérisé thermiquement à 140°C pendant 4 h. Après réticulation, le film libre est transparent, dur et assez flexible.

EXEMPLE 31

Application revêtements

20

Polymérisation thermique par polycondensation entre fonction hydroxyle et fonction isocyanate bloqué

Un mélange contenant :

- 25 6,0 g de MPR décrites dans l'Exemple 15
2,0 g du trimère du HDI bloqué par un phénol

est effectué en broyant ensemble, finement, les deux produits à température ambiante. L'analyse calorimétrique différentielle de ce mélange est effectuée en plaçant un échantillon de 15 mg dans un creuset en aluminium. La vitesse de montée en température a été fixée à
30 10°C/min. Un exotherme a été relevé à partir de 120°C, avec un maximum relevé à 170°C. Il correspond à la réaction OH/NCO bloqué. A

la fin de la réaction, un solide, dur est obtenu dans le creuset avec une $T_g = 52^\circ\text{C}$.

EXEMPLE 32

5 Application revêtements

Polymérisation thermique par polycondensation entre fonction époxyde et fonction carboxyle

Un mélange contenant :

10 3,0 g de MPR décrites dans l'Exemple 9

7,0 g de polyester saturé fonctionnalisé carboxyle et contenant un catalyseur de la réaction époxy/acide (REAFREE 6803 commercialisé par Cray Valley Ibérica)

est effectué en broyant ensemble, finement, les deux produits à
15 température ambiante. Ce mélange est déposé en fine couche dans une coupelle en aluminium, qui est placée dans une étuve. La température est progressivement augmentée jusqu'à 160°C , où un isotherme de 2 h est effectué. Après retour à température ambiante, un film d'environ 1 mm d'épaisseur, dur, transparent et homogène est obtenu.

20

EXEMPLE 33

Application revêtements

Polymérisation thermique par polycondensation entre fonction carboxyle et fonction époxyde

25

Un mélange contenant :

3,0 g de MPR décrites dans l'Exemple 13

7,0 g de diglycidyl éther du bisphénol A (DGEBA, DER 662, poids équivalent époxy = 650)

30

0,2 g de catalyseur de la réaction époxy/acide CrDIPS

est effectué en broyant ensemble, finement, les produits à température ambiante. Ce mélange est déposé en fine couche dans une

coupelle en aluminium, qui est placée dans une étuve. La température est progressivement augmentée jusqu'à 160°C, où un isotherme de 2 h est effectué. Après retour à température ambiante, un film d'environ 1 mm d'épaisseur, dur, transparent et homogène est obtenu.

5

EXEMPLE 34

Application revêtements

Polymérisation thermique par polymérisation radicalaire

10

Un mélange contenant :

3,0 g de MPR décrites dans l'Exemple 14

7,0 g de polyester saturé fonctionnalisé acrylate (REAFREE ND-1530 commercialisé par Cray Valley Ibérica)

est effectué en broyant ensemble, finement, les deux produits à température ambiante. Ce mélange est déposé en fine couche dans une coupelle en aluminium, qui est placée dans une étuve. La température est progressivement augmentée jusqu'à 160°C, où un isotherme de 2 h est effectué. Après retour à température ambiante, un film d'environ 1 mm d'épaisseur, dur, transparent et homogène est obtenu.

20

EXEMPLE 35

Applications moulage

Certaines des MPR précédemment décrites sont incorporées dans des compositions « de moulage ».

25

Polymérisation thermique par polycondensation entre fonction époxyde et fonction amine

17,0 g de MPR décrites dans l'Exemple 18 et 68,1 g de diglycidyl éther du bisphénol A (DGEBA, $n = 0,15$) ont été mélangés à 135°C. On obtient alors une solution homogène de très faible viscosité. 35,0 g de 4,4'-méthylènebis(3-chloro-2,6-diéthylaniline) (MCDEA) ont alors été mélangés pendant 3 min., puis le mélange a été coulé dans un moule métallique

30

téflonné et placé en étuve. La cuisson s'effectue d'abord à 135°C pendant 14 h, puis à 190°C pendant 4 h. Après retour à température ambiante, la plaque obtenue est opaque mais avec une répartition homogène des MPR, et possède une ténacité, mesurée par le paramètre K_{Ic} , augmentée de 33%
5 (K_{Ic} sans microparticules de 0,6 MPa.m^{1/2} et 0,8 MPa.m^{1/2} avec les microparticules).

EXEMPLE 36

Application moulage

10

Une autre formulation est effectuée en mélangeant 17,0 g de MPR décrites dans l'Exemple 19 et 71,0 g de diglycidyl éther du bisphénol A (DGEBA, $n = 0,15$). On obtient alors une solution homogène de très faible viscosité. 36,0 g de MCDEA sont alors mélangés pendant 3 min., puis le
15 mélange est coulé dans un moule métallique téflonné et placé en étuve. La cuisson s'effectue d'abord à 135°C pendant 14 h, puis à 190°C pendant 4 h. Après retour à la température ambiante, la plaque obtenue est opaque mais avec une répartition homogène des MPR et possède une ténacité, mesurée par le paramètre K_{Ic} , améliorée de 50% (K_{Ic} sans
20 microparticules de 0,6 MPa.m^{1/2} et 0,9 MPa.m^{1/2} avec les microparticules) en conservant une température de transition mécanique T_g constante de 183°C.

EXEMPLE 37

Application moulage

25

Une autre formulation est effectuée en mélangeant 10,8 g de MPR décrites dans l'Exemple 14 et 42,9 g de diglycidyl éther du bisphénol A (DGEBA, $n = 0,15$) sont mélangés à 135°C. On obtient alors une solution
30 homogène de faible viscosité. 21,3 g de MCDEA sont alors mélangés pendant 3 min., puis le mélange est coulé dans un moule métallique téflonné et placé en étuve. La cuisson s'effectue d'abord à 135°C pendant

14 h puis à 190°C pendant 4 h. Après retour à température ambiante, la plaque obtenue est transparente et homogène et possède une ténacité, mesurée par le paramètre K_{1c} , améliorée de 100% (K_{1c} sans microparticules de 0,6 MPa.m^{1/2} et 1,2 MPa.m^{1/2} avec les microparticules).

5

EXEMPLE 38

Effet rhéologique

Des solutions contenant des MPR précédemment décrites ont été
10 étudiées pour leur comportement rhéologique remarquable.

Diminution de viscosité par rapport aux polymères linéaires

Des mesures de viscosité intrinsèque ont été effectuées à 30°C avec un rhéomètre à capillaire sur des mélanges de solvant non réactif, comme par exemple le toluène, et de MPR synthétisées selon le procédé décrit
15 dans l'Exemple 5 et de composition :

Monomères A : 30% en mole de ODA + 52% en mole de IBOA

Monomère B : 5% en mole de HDDA

Monomère D : 13% en mole de GMA

et de masse molaire variant de 2.10⁴ à 5.10⁶ g/mol. Le coefficient
20 « a » de Mark-Houwink reliant la viscosité intrinsèque à la masse molaire des polymères par la réaction $[\eta] = k \overline{M}^a$ a été déterminé à : a = 0,21. Cette valeur a été comparée à celle obtenue avec un polyacrylate linéaire de formulation BA/GMA/MMA = 75/11/14% en mole, de masse molaire variant de 1.2.10⁴ à 6.5.10⁴ g/mol, dans les mêmes conditions que celles
25 décrites ci-dessus. La valeur du paramètre de Mark-Houwink est : a = 0,9. On confirme donc la viscosité beaucoup plus faible des MPR en comparaison aux polymères linéaires pour une masse molaire donnée, grâce à leur structure très compacte.

Un comportement équivalent est observé dans la plupart des
30 solvants réactifs, comme le styrène, les monomères (méth)acryliques.

EXEMPLE 39

Effet rhéofluidifiant et thixotrope des solutions de MPR

Des mesures de viscosité sont effectuées à 40°C avec un rhéomètre
5 de type cône/plan en régime statique sur un appareil de type Rheometrics
Dynamic Analyser RDA II. La vitesse de cisaillement varie de 0,1 à
5000 s⁻¹. Les MPR décrites dans l'Exemple 9 sont mélangées à un solvant
non réactif, comme par exemple au xylène, dans des proportions
massiques variant de 10 à 80%. Les solutions sont de faible viscosité
10 même pour des concentrations en MPR élevées. Pour des concentrations
en MPR supérieures à 30% en masse, les solutions deviennent
rhéofluidifiantes. Pour le mélange à 40% en masse de MPR par exemple, la
viscosité mesurée à 0,2 s⁻¹ est 500 fois supérieure à celle mesurée à
1000 s⁻¹. De plus, ces systèmes sont thixotropes et montrent une
15 hystérésis entre la montée et la descente en vitesse de cisaillement. Cette
hystérésis est d'autant plus grande que la concentration en MPR est
élevée.

Un comportement équivalent est observé dans la plupart des
solvants réactifs, comme le styrène, les monomères (méth)acryliques.

REVENDEICATIONS

1. Microparticules réticulées de taille entre 10 et 300 nm obtenues par polymérisation en dispersion en milieu non aqueux non solvant du polymère formé, à partir d'une composition de composés polymérisables éthyléniquement insaturés, lesdites microparticules étant caractérisées en ce que ladite composition des composés éthyléniquement insaturés comprend :
 - au moins un monomère A, comportant une seule insaturation éthylénique polymérisable par voie radicalaire, conférant aux microparticules formées dans ledit milieu non aqueux, une autostabilisation pendant et après polymérisation, sans aucune addition de polymère ayant une fonction d'agent stabilisant, ni avant ni pendant ni après polymérisation
 - au moins un composé B comportant au moins deux insaturations éthyléniques polymérisables par voie radicalaire
 et en option :
 - au moins un composé C comportant une seule insaturation éthylénique polymérisable par voie radicalaire différent de A
 et/ou
 - au moins un composé D différent de A, de B et de C et comportant au moins une insaturation éthylénique polymérisable par voie radicalaire et au moins une deuxième fonction réactive f1 différente d'une insaturation éthylénique.
2. Microparticules selon la revendication 1 caractérisées en ce que le monomère A est défini par la formule générale (I) suivante :

$$\text{CH}_2=\text{CR}_1-\text{X}-(\text{R}_2-\text{Y})_k-\text{R} \quad (\text{I})$$
 avec $\text{R}_1 = \text{H}, \text{CH}_3$
 $\text{X} = \text{ester}-(\text{C}=\text{O})\text{O}-, \text{amide}-(\text{C}=\text{O}) \text{N}(\text{R}_3)-,$
 $\text{Y} = \text{ester}-\text{O}(\text{O}=\text{C})-, \text{amide}-(\text{R}_3)\text{N}(\text{C}=\text{O})-, \text{uréthane}-\text{O}(\text{O}=\text{C})\text{NH}-$
 $\text{R}_2 = \text{radical alkylène en } \text{C}_2-\text{C}_6$
 $\text{R}_3 = \text{alkyl en } \text{C}_1 \text{ à } \text{C}_6, \text{H}$
 $k = 0 \text{ ou } 1$

R = radical alkyle, alkényle linéaires ou ramifiés en C₈-C₂₂ ou aralkyles, substitués ou non sur le cycle aromatique, en C₈-C₂₂, ou radical alicyclique, mono ou polycyclique substitué ou non en C₆-C₂₂, pouvant comporter une fonction réactive f2 sélectionnée parmi : acide ou anhydride carboxylique, hydroxy, époxy, isocyanate, silane.

3. Microparticules selon l'une des revendications 1 et 2 caractérisées en ce que la composition des composés polymérisables éthyléniquement insaturés comprend :

- 5-99% en moles du ou des monomères A
- 10 - 0,02-30% en moles du ou des composés B

et en option :

- 0-80% en moles du ou des composés C
- 0-80% en moles du ou des composés D

avec les % molaires de A et B et éventuellement de C et/ou D choisis dans les limites ci-dessus définies, de telle manière que leur somme soit égale à 100% par rapport à la composition des tous les composés présents polymérisables.

4. Microparticules selon l'une des revendications 1 à 3 caractérisées en ce que le monomère A est choisi parmi : l'isobornyl acrylate ou méthacrylate, le norbornyl acrylate ou méthacrylate, le lauryl acrylate ou méthacrylate, l'octadécyl acrylate ou méthacrylate, le docosanyl acrylate ou méthacrylate, le dicyclopentadiényl acrylate ou méthacrylate, le cyclohexyl acrylate ou méthacrylate, et l'éthyl 2-hexyl acrylate ou méthacrylate.

5. Microparticules selon l'une des revendications 1 à 4 caractérisées en ce que les composés B, C, D sont des monomères et/ou oligomères et que le rapport pondéral entre la somme de composés polymérisables et le solvant non aqueux est compris entre 10/90 et 50/50 et plus préférentiellement entre 15/85 et 30/70.

6. Microparticules selon l'une des revendications 1 à 5 caractérisées en ce que le composé C est sélectionné parmi les monomères acryliques

et/ou méthacryliques, vinyl aromatiques et esters vinyliques et les oligomères acrylés et/ou méthacrylés de \overline{M}_n inférieure à 2500.

7. Microparticules selon la revendication 6 caractérisées en ce que les monomères acryliques et/ou méthacryliques sont sélectionnés parmi les acrylates ou méthacrylates de méthyle, d'éthyle, de propyle, de butyle, de tertibutyle, les monomères vinyl aromatiques parmi le styrène, vinyl toluène, et les oligomères acrylés et/ou méthacrylés parmi les acrylates et/ou méthacrylates d'oligomères alcools monofonctionnels de \overline{M}_n inférieure à 1500.
8. Microparticules selon l'une des revendications 1 à 7 caractérisées en ce qu'elles portent des fonctions réactives f1 apportées par au moins un composé D et/ou des fonctions réactives f3 introduites par la modification chimique au moins partielle desdites fonctions réactives f1 après l'étape de polymérisation.
9. Microparticules selon l'une des revendications 1 à 8 caractérisées en ce que les fonctions réactives f1 apportées par au moins un composé D sont sélectionnées parmi : l'acide et/ou anhydride carboxylique, l'hydroxy, l'époxy, l'isocyanate, le silane ou l'amine telles qu'elles ne puissent pas réagir entre elles lors de la polymérisation.
10. Microparticules selon la revendication 9 caractérisées en ce qu'après modification chimique, suivant l'étape de polymérisation, ces microparticules portent au moins partiellement des fonctions f3, par modification au moins partielle des fonctions f1, sélectionnées parmi les fonctions acrylates, méthacrylates, esters ou amides à chaîne grasse insaturée en C₁₂-C₂₂, maléates et/ou maléimides, esters dérivés d'alcools allyliques ou insaturations cycloaliphatiques à base de dicyclopentadiène ou de cycle tétrahydrophtalique ou sels d'acide carboxylique.
11. Microparticules selon l'une des revendications 1 à 10 caractérisées en ce qu'elles comportent en surface des fonctions réactives f2 telles que définies dans la revendication 2 et/ou des fonctions f4 obtenues par modification chimique adéquate des fonctions f2, après polymérisation.

12. Microparticules selon la revendication 11 caractérisées en ce que les fonctions f4 sont des fonctions acrylates, méthacrylates, esters ou amides à chaîne grasse insaturée en C₁₂-C₂₂, des maléates et/ou maléimides, ou esters dérivés d'alcools allyliques ou insaturations cycloaliphatiques à base de dicyclopentadiène ou de cycle tetrahydrophtalique, ou sels d'acide carboxylique.

13. Microparticules selon l'une des revendications 1 à 12 caractérisées en ce que le composé B est sélectionné parmi les monomères acrylates et/ou méthacrylates multifonctionnels de fonctionnalité allant de 2 à 6, les divinyl benzènes substitués ou non-substitués et/ou les oligomères esters multifonctionnels acryliques et/ou méthacryliques de fonctionnalité allant de 2 à 50 et avec \overline{M}_n inférieure à 2500.

14. Microparticules selon l'une des revendications 1 à 13 caractérisées en ce que le composé B est sélectionné parmi les diacrylates et/ou les diméthacrylates d'éthylène glycol, de propylène glycol, de butane diol, de méthyl-2 propane diol, de néopentyl glycol, d'hexanediol, de zinc et/ou de calcium, les triacrylates et/ou triméthacrylates de triméthylolpropane ou de glycérol, les tri- et/ou tétraacrylates ou tri- et/ou tétraméthacrylates de pentaérythritol, les penta- et/ou hexaacrylates ou penta- et/ou hexaméthacrylates de dipentaérythritol, les esters multifonctionnels acryliques ou méthacryliques d'oligomères polyols, de \overline{M}_n inférieure à 2500, à base de polyéthers, comportant des motifs éthers choisis parmi l'oxyéthylène et/ou oxypropylène et/ou oxytetraméthylène, ou à base de polyesters saturés, ou à base de polyuréthanes, ou les polyesters insaturés, ou les oligomères acryliques acrylés et/ou méthacrylés.

15. Microparticules selon l'une des revendications 1 à 14 caractérisées en ce que la polymérisation a été réalisée en plusieurs étapes successives, avec des compositions de composés polymérisables identiques ou différentes pour chaque étape.

16. Microparticules selon l'une des revendications 1 à 15 caractérisées en ce que la composition des composés éthyléniquement insaturés telle que définie dans la revendication 1 comprend :

- 0-30% en moles d'octadécyl acrylate ou méthacrylate et/ou 5-80% en moles d'isobornyl acrylate ou méthacrylate comme monomère(s) A
 - 0,02-30% en moles de diacrylate ou de diméthacrylate d'héxane diol en tant que composé B
 - 0-50% en moles de styrène et/ou d'acrylate ou méthacrylate de méthyle et/ou de butyle ou de tertibutyle, comme composé C
 - 0-50 % en moles de méthacrylate de glycidyle comme composé D,
- avec les % molaires de A, B, C, D sélectionnés de telle manière que leur somme soit égale à 100% de la composition des composés polymérisables et avec les fonctions réactives glycidyles pouvant être modifiées au moins partiellement par réaction avec un acide ou anhydride éthyléniquement insaturé.

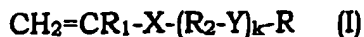
17. Procédé de préparation de microparticules réticulées telles que définies à l'une des revendications 1 à 16 comprenant une étape de polymérisation en dispersion, en milieu non aqueux non solvant du polymère formé, d'une composition de composés polymérisables éthyléniquement insaturés caractérisé en ce que l'étape de polymérisation est réalisée sur une composition comprenant :

- au moins un monomère A, comportant une seule insaturation éthylénique polymérisable par voie radicalaire et conférant aux microparticules formées dans ledit milieu non aqueux une autostabilisation pendant et après la polymérisation, sans aucune addition de polymère agent stabilisant, ni avant ni pendant ni après la polymérisation en dispersion, avec ledit monomère A se trouvant préférentiellement greffé à la couche extérieure et plus préférentiellement à la surface des microparticules ainsi obtenues
 - au moins un composé B, comportant au moins deux insaturations éthyléniques polymérisables
- et en option et suivant les cas :
- au moins un composé C, comportant une seule insaturation éthylénique polymérisable, différent de A et/ou

- au moins un composé D différent de A, B, C, comportant au moins une insaturation éthylénique polymérisable et au moins une deuxième fonction f1 réactive différente de l'insaturation éthylénique

18. Procédé selon la revendication 17 caractérisé en ce que le monomère

5 A est défini par la formule générale (I) suivante :



avec $\text{R}_1 = \text{H}, \text{CH}_3$

$\text{X} = \text{ester}-(\text{C}=\text{O})\text{O}-, \text{amide}-(\text{C}=\text{O}) \text{N}(\text{R}_3)-,$

$\text{Y} = \text{ester}-\text{O}(\text{O}=\text{C})-, \text{amide}-(\text{R}_3)\text{N}(\text{C}=\text{O})-, \text{uréthane}-\text{O}(\text{O}=\text{C})\text{NH}-$

10 $\text{R}_2 = \text{radical alkylène en } \text{C}_2-\text{C}_6$

$\text{R}_3 = \text{alkyl en } \text{C}_1 \text{ à } \text{C}_6, \text{H}$

$k = 0 \text{ ou } 1$

$\text{R} = \text{radical alkyle, alkényle linéaires ou ramifiés en } \text{C}_8-\text{C}_{22} \text{ ou aralkyles, substitués sur le cycle aromatique, en } \text{C}_8-\text{C}_{22}, \text{ ou radical alicyclique, mono}$

15 ou polycyclique substitué ou non-substitué en C_6-C_{22} , pouvant comporter une fonction réactive f2 sélectionnée parmi: acide ou anhydride carboxylique, hydroxy, époxy, isocyanate, silane.

19. Procédé selon l'une des revendications 17 ou 18 caractérisé en ce que le monomère A est choisi parmi: l'isobornyl acrylate ou méthacrylate,

20 le norbornyl acrylate ou méthacrylate, le lauryl acrylate ou méthacrylate, l'octadécyl acrylate ou méthacrylate, le docosanyl acrylate ou méthacrylate, le dicyclopéntadienyl acrylate ou méthacrylate, cyclohexyl acrylate ou méthacrylate ou l'éthyl-2 hényl acrylate ou méthacrylate.

20. Procédé selon l'une des revendications 17 à 19 caractérisé en ce que

25 les composés B, C, D sont des monomères et/ou des oligomères tels que définis à l'une des revendications 1, 6, 7, 9, 13, 14 et que le rapport pondéral entre la somme de composés polymérisables A, B, C, D et le solvant non aqueux est de 10/90 à 50/50 et plus préférentiellement de 15/85 à 30/70.

30 21. Procédé selon l'une des revendications 17 à 20 caractérisé en ce que le milieu non aqueux comprend au moins un solvant sélectionné parmi les alcanes en C_6-C_{10} et/ou les alcanols en C_3-C_5 et de préférence parmi les

hexanes, heptanes, cyclohexanes, octanes, nonanes, isopropanol, butanol, pentanol.

22. Procédé selon l'une des revendications 17 à 21 caractérisé en ce que le milieu non aqueux est constitué d'un mélange de n-heptane /
5 isopropanol dans un rapport pondéral allant de 0/100 à 75/25 et de préférence de 25/75 à 50/50.

23. Procédé selon l'une des revendications 17 à 22 caractérisé en ce que l'étape de polymérisation est réalisée après une étape préalable de dispersion dans le milieu de microparticules, insolubles dans ce milieu,
10 organiques ou minérales choisies parmi les pigments organiques ou minéraux, les charges ou additifs organiques ou minéraux et/ou des microparticules selon les revendications 1 à 16 insolubles dans ce milieu.

24. Procédé selon l'une des revendications 17 à 23 caractérisé en ce qu'il comprend une étape supplémentaire de récupération des
15 microparticules formées par évaporation des solvants.

25. Procédé selon l'une des revendications 17 à 24 caractérisé en ce que l'étape de polymérisation est réalisée par addition continue et/ou discontinue de la composition des composés polymérisables en une ou plusieurs étapes successives, et avec des compositions introduites par
20 étape, identiques ou différentes d'une étape à l'autre.

26. Procédé selon l'une des revendications 17 à 25 caractérisé en ce que l'étape de polymérisation est réalisée par addition continue des composés polymérisables et de préférence d'au moins du monomère A lorsque le monomère A a une réactivité sensiblement différente par rapport à celle
25 des autres composés polymérisables.

27. Procédé selon l'une des revendications 17 à 25 caractérisé en ce que lorsque le monomère A a une réactivité sensiblement différente par rapport à celle des autres composés polymérisables, l'étape de polymérisation concernée est réalisée en discontinu sous condition de
30 présence d'au moins un deuxième monomère A qui a une réactivité telle que la réactivité moyenne des monomères A est proche de la réactivité moyenne des autres composés polymérisables.

28. Procédé selon l'une des revendications 17 à 27 caractérisé en ce que, dans le cas où la composition des composés polymérisables comprend un composé D tel que défini à la revendication 1 ou 8 ou un monomère A tel que défini à la revendication 1 ou 2 et comportant sur le radical R une fonction f2, ledit procédé comprend en outre, après l'étape de polymérisation, une étape supplémentaire de modification chimique au moins partielle des fonctions réactives f1 en fonctions f3 et/ou éventuellement des fonctions réactives f2 en fonctions f4.
29. Composition de revêtement ou de moulage caractérisée en ce qu'elle contient ou est constituée des microparticules telles que définies à l'une des revendications 1 à 16 comme composants réactifs ou non réactifs.
30. Compositions de revêtements ou de moulage ou de composites réticulables caractérisées en ce qu'elles contiennent des microparticules telles que définies à l'une des revendications 1 à 16 en tant qu'agents régulateurs de rhéologie et/ou en tant qu'agents renforçants et/ou flexibilisants ou en tant qu'agents de réticulation multifonctionnels.
31. Composition de revêtement réticulable selon les revendications 29 ou 30 caractérisée en ce qu'elle est réticulable par rayonnement en présence de photoamorceur radicalaire et/ou cationique ou par amorceur radicalaire thermique et/ou par condensation.
32. Composition selon l'une des revendications 29 à 31 caractérisée en ce que des microparticules différentes portent des fonctions f1 et/ou f2 et/ou f3 et/ou f4 distinctes mais réactives entre elles et formant un système réactif unique ou prédominant dans la composition.
33. Utilisation des compositions telles que définies à l'une des revendications 29 à 32 ou des microparticules telles que définies à l'une des revendications 1 à 16 ou telles qu'obtenues à partir du procédé tel que défini à l'une des revendications 17 à 28, dans des applications de vernis de protection, de peintures, d'adhésifs, d'encres, de composites, de poudres de moulage ou de revêtement ou de produits de moulage.

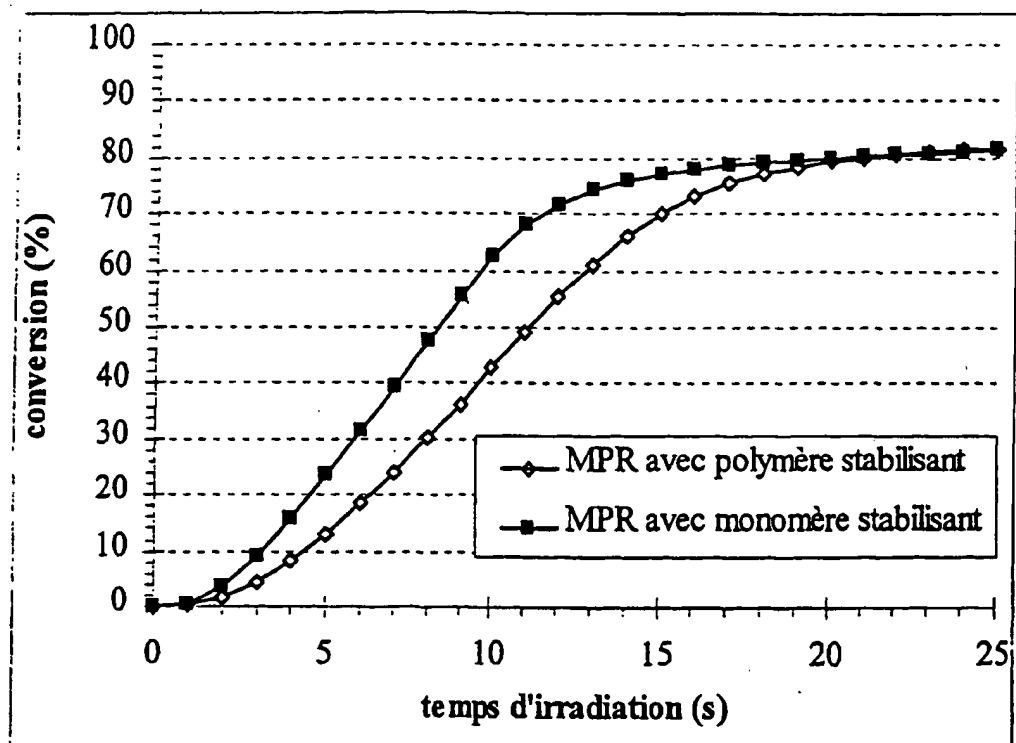
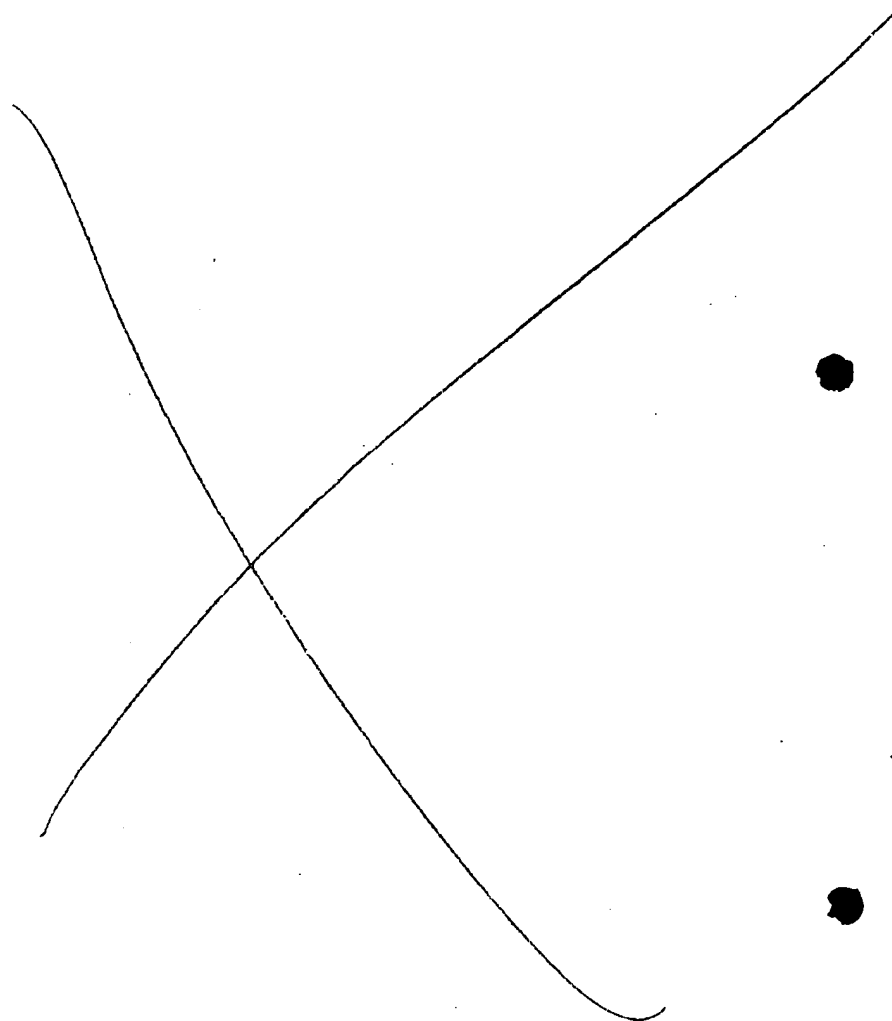


FIG. 1



24 MAI 2000



FR 00 / 741

4

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

REC'D	19 JUN 2000
WIPO	PCT

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 31 MARS 2000

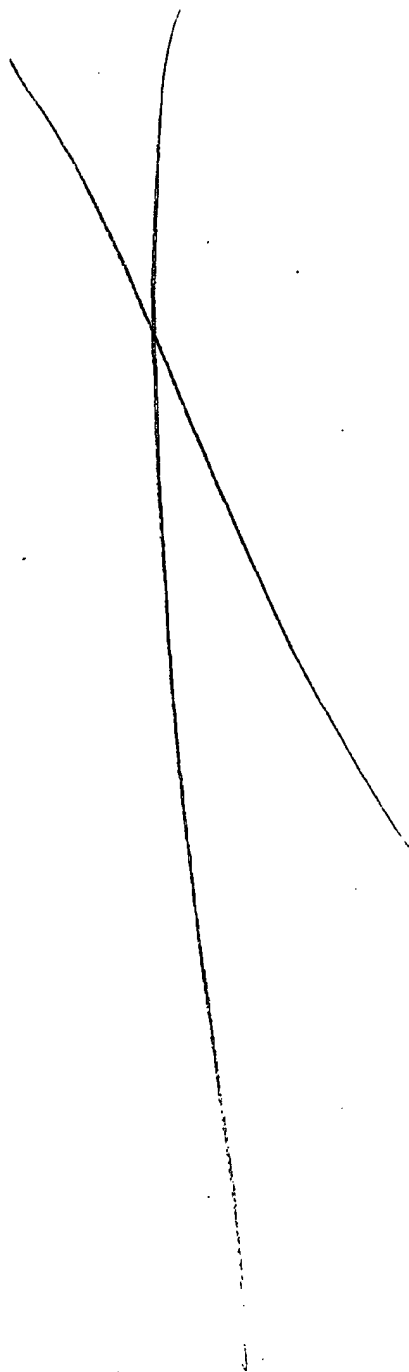
Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

Martine PLANCHE

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 PARIS Cédex 08
Téléphone 01 53 04 53 04
Télécopie 01 42 93 59 30





26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

BREVET D'INVENTION, CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle-Livre VI



REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

Confirmation d'un dépôt par télécopie ☐

Cet imprimé est à remplir à l'encre noire en lettres capitales

Réserve à l'INPI

DATE DE REMISE DES PIÈCES

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

DÉPARTEMENT DE DÉPÔT

DATE DE DÉPÔT

31 MAR 1999

99 04042

31 MARS 1999

1

NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE
À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE

Monsieur Andréas KILLIS
CRAY VALLEY SA
Service Propriété Industrielle

BP 22

60550 VERNEUIL EN HALATTE

n° du pouvoir permanent

références du correspondant

téléphone

Cas 5548

03 44 55 67 01

2 DEMANDE Nature du titre de propriété industrielle

☒ brevet d'invention

☐ demande divisionnaire

☐ certificat d'utilité

☐ transformation d'une demande
de brevet européen



demande initiale

☐ brevet d'invention

☐ certificat d'utilité n°

date

Établissement du rapport de recherche

☐ différé

☒ immédiat

La demandeur, personne physique, requiert le paiement échelonné de la redevance

☐ oui

☐ non

Titre de l'invention (200 caractères maximum)

**MICROPARTICULES ACRYLIQUES RETICULEES, PROCEDE DE PREPARATION ET APPLICATIONS DANS LES
REVETEMENTS ET PRODUITS DE MOULAGE.**

3 DEMANDEUR (S)

n° SIREN

code APE/NAF

Nom et prénoms (souligner le nom patronymique) ou dénomination

CRAY VALLEY SA

Forme juridique

société anonyme

Nationalité (s) **française**

Adresse (s) complète (s)

**Tour Total
24 cours Michelet
92800 PUTEAUX**

Pays

FRANCE

En cas d'insuffisance de place, poursuivre sur papier libre ☐

4 INVENTEUR (S) Les inventeurs sont les demandeurs

☐ oui

☒ non

Si la réponse est non, fournir une désignation séparée

5 RÉDUCTION DU Taux DES REDEVANCES

☐ requise pour la 1ère fois

☐ requise antérieurement au dépôt : joindre copie de la décision d'admission

6 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE

pays d'origine

numéro

date de dépôt

nature de la demande

7 DIVISIONS antérieures à la présente demande n°

date

n°

date

8 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE

(nom et qualité du signataire - n° d'inscription)

**Andréas KILLIS, Ingénieur Propriété
Industrielle**

SIGNATURE DU PRÉPOSÉ À LA RÉCEPTION SIGNATURE APRÈS ENREGISTREMENT DE LA DEMANDE À L'INPI



BREVET D'INVENTION, CERTIFICAT D'UTILITE

DÉSIGNATION DE L'INVENTEUR

(si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

DIVISION ADMINISTRATIVE DES BREVETS

26bis, rue de Saint-Petersbourg

75800 Paris Cédex 08

Tél. : 01 53 04 53 04 - Télécopie : 01 42 93 59 30 (Cas 5548)

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

9904062

TITRE DE L'INVENTION : MICROPARTICULES ACRYLIQUES RETICULEES, PROCEDE DE PREPARATION ET APPLICATIONS DANS LES REVETEMENTS ET PRODUITS DE MOULAGE.

LE(S) SOUSSIGNÉ(S)

CRAY VALLEY SA, société anonyme

DÉSIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) (indiquer nom, prénoms, adresse et souligner le nom patronymique) :

PASCAULT Jean-Pierre

40 rue Chateau Gaillard
69900 VILLEURBANNE
FRANCE

VALETTE Ludovic

47 rue Colin
69100 VILLEURBANNE
FRANCE

BARBEAU Philippe

10 rue Etienne Dolet
60100 CREIL
FRANCE

MAGNY Benoit

44 rue Jacques Prévert
60550 VERNEUIL EN HALATTE
FRANCE

NOTA : A titre exceptionnel, le nom de l'inventeur peut être suivi de celui de la société à laquelle il appartient (société d'appartenance) lorsque celle-ci est différente de la société déposante ou titulaire.

Date et signature (s) du (des) demandeur (s) ou du mandataire

Andréas Killis

31 mars 1999

Andréas KILLIS, Ingénieur
Propriété Industrielle

MICROPARTICULES ACRYLIQUES RETICULEES, PROCEDE DE PREPARATION ET APPLICATIONS DANS LES REVÊTEMENTS ET PRODUITS DE MOULAGE.

Cette invention concerne des microparticules acryliques réticulées
5 de composition particulière, un procédé de préparation par polymérisation
en dispersion en milieu non aqueux en l'absence de polymère stabilisant
et des applications dans des compositions de revêtement ou de moulage
comme composant réactif ou non réactif permettant par sa présence des
performances améliorées en termes de compromis entre dureté, flexibilité
10 et adhérence sur divers substrats, sans affecter négativement les autres
performances essentielles des revêtements ou des produits de moulage
concernés ni la mise en œuvre de ceux-ci.

Ces microparticules et les compositions les contenant peuvent être
utilisées dans divers domaines d'applications tels que : les vernis de
15 protection, les peintures, les adhésifs, les encres, les poudres à mouler, les
produits de moulage chargés ou non, les composites qui nécessitent des
performances significativement améliorées à la fois en dureté, flexibilité et
adhérence sur substrats divers.

Le compromis de propriété d'usage pour un matériau, que ce soit un
20 revêtement ou un produit de moulage ou un composite, est toujours
difficile à obtenir, et en particulier un bon compromis dureté / flexibilité /
adhérence.

Une méthode connue afin d'améliorer le compromis dureté /
flexibilité est d'incorporer dans une matrice dure un additif plus mou ou
25 inversement. Par exemple, le renforcement des matrices fragiles de type
époxy/amine peut être effectué par addition de thermoplastiques ou de
particules élastomères de type core/shell comme décrit dans « Toughened
Plastics » Adv. Chem. Series, n° 252 (1996) Ed. CK. Riew et AJ Kinlock,
Am. Chem. Soc., Washington DC. L'inconvénient majeur de cette solution
30 est une augmentation très importante de la viscosité des formulations, ce
qui pose des problèmes de moulage ou d'application comme revêtement.

Dans le cas des revêtements, afin d'augmenter la dureté, il est courant d'incorporer dans la formulation des agents de réticulation multifonctionnels pour augmenter la densité de réticulation du film. L'addition de ces agents entraîne une augmentation des contraintes internes et de l'hétérogénéité de la matrice (Macromol. Chem. Phys., 1998, 1043-1049) et, par conséquent, une diminution de la flexibilité et de l'adhérence du revêtement. L'utilisation de microparticules dans des revêtements est déjà décrite dans Prog. Org. Coat., 15, 1988, 373 pour améliorer les propriétés mécaniques du revêtement. Cependant, l'augmentation de la contrainte à la rupture se fait aux dépens de la flexibilité du matériau. D'autre part, aucun effet sur l'adhérence n'est décrit.

En effet, l'adhérence est également une propriété clé pour les revêtements et pour les compositions de moulage renforcées avec des charges. Une description générale du phénomène d'adhésion est donnée dans le Handbook of Adhesion (D.E. Packham, Longman Scientific & Technical, 1992). L'adhérence dépend d'une part des interactions entre le substrat et les molécules du revêtement, et d'autre part, des propriétés mécaniques du revêtement. Généralement, dans une série homologue en composition chimique, un revêtement plus dur entraînera une moins bonne adhérence. Des exemples d'évolution des propriétés d'adhérence en fonction des propriétés viscoélastiques dans le domaine des revêtements photoréticulables sont données dans la publication de Proceedings of 3rd Nurnberg Congress, European Coatings Show, paper n° 3, March 1995.

Le principal inconvénient des systèmes décrits dans la littérature est qu'il n'est pas possible d'augmenter en même temps deux propriétés telles que la flexibilité et la dureté. D'autre part, l'adhérence du système généralement diminue quand la dureté du matériau augmente.

La présente invention remédie aux limitations et inconvénients de l'art antérieur et permet d'augmenter la dureté des matériaux, tels que revêtements ou produits de moulage ou composites, par l'ajout de microparticules réticulées spécifiques tout en conservant, ou

éventuellement en améliorant, le niveau de flexibilité du matériau tout en améliorant l'adhérence du matériau sur un substrat, et plus particulièrement sur substrats difficiles, tels que les polyoléfines et plus particulièrement le polyéthylène ou le polypropylène et les copolymères éthylène-propylène. Un autre avantage des microparticules de l'invention est leur excellente compatibilité, permettant ainsi une incorporation à des taux élevés, sans problème de compatibilité et sans effet négatif sur la rhéologie des compositions concernées et les conditions d'application, soit des compositions de revêtement soit des compositions de moulage.

Plus particulièrement, la présente invention permet l'obtention de revêtements ayant une dureté et une flexibilité améliorée avec une très bonne adhérence sur substrats polaires ou non polaires et plus particulièrement de revêtements en couche mince inférieure à 100 μm et de préférence inférieure à 50 μm sur substrats à adhérence difficile tels que les polyoléfines en général et plus particulièrement, le polyéthylène et le polypropylène, sans traitement de surface. En effet, ceci est permis grâce à la présence dans ces compositions de microparticules acryliques réticulées nouvelles, de composition et structure essentielles spécifiques et de taille entre 10 et 300 nm, adaptables à chaque application.

Un premier objet de l'invention concerne des microparticules réticulées de taille entre 10 et 300 nm, obtenues par polymérisation d'une composition de composés polymérisables éthyléniquement insaturés, caractérisées en ce que la composition des polymérisables comprend :

- un premier composant A représentant de 50 à 99% en moles de ladite composition et constitué d'isobornyl acrylate et/ou méthacrylate et/ou de norbornyl acrylate et/ou méthacrylate et/ou cyclohexyl acrylate et/ou méthacrylate et optionnellement en combinaison avec un alkyl acrylate ou méthacrylate en $\text{C}_2\text{-C}_8$
- un deuxième composant B constitué d'au moins un monomère ou oligomère comportant au moins deux insaturations éthyléniques polymérisables par voie radicalaire

- un troisième composant C constitué d'au moins un monomère ou oligomère comportant en plus d'une insaturation éthylénique polymérisable par voie radicalaire au moins une deuxième fonction réactive f1 différente de l'insaturation éthylénique,
- 5 avec la possibilité de modification chimique au moins partielle des fonctions initiales f1 en fonctions finales f2 sous condition que les fonctions f1 sélectionnées ne réagissent pas entre elles lors de la polymérisation, et que la somme des composants A, B, C est égale à 100%.

La taille préférée de ces microparticules est de 10 à 200 nm et plus
10 particulièrement de 20 à 100 nm. Elles peuvent être obtenues d'une manière générale par polymérisation radicalaire en émulsion en milieu aqueux ou par polymérisation en dispersion en milieu non aqueux de ladite composition de composés polymérisables. En milieu aqueux, il y a présence d'un émulsifiant et en milieu non aqueux, présence d'un
15 polymère stabilisant selon les techniques courantes connues par l'homme du métier et décrites dans la littérature comme dans *Advances in Polymer Science* (1998), vol. 136, p. 139-234. La spécificité de ces microparticules est liée à leur composition.

Le composant A peut être constitué d'un monomère ou du mélange
20 de monomères choisi parmi les acrylates ou méthacrylates de : isobornyle, norbornyle, cyclohexyle en combinaison possible avec un acrylate ou méthacrylate d'alkyle en C₂-C₈. L'acrylate ou méthacrylate d'alkyle en C₂-C₈ peut représenter de 0 à 30% en moles du composant A. Dans le cas de mélange d'acrylates et/ou méthacrylates d'isobornyle, de norbornyle, de
25 cyclohexyle, l'acrylate ou le méthacrylate d'isobornyle représente de préférence au moins 50% en moles du composant A.

Le composant A préféré est l'acrylate ou le méthacrylate d'isobornyle avec une proportion préférée dans la composition des polymérisables entre 60 et 90% en moles. Les acrylates ou méthacrylates d'alkyle en C₂-C₈ sont
30 choisis de préférence parmi les acrylates ou méthacrylates de : éthyle, propyle, n-butyle, tertio butyle, éthyl-2 hexyle.

Le composant B a une fonction d'agent de réticulation des microparticules et comporte au moins deux insaturations éthyléniques par constituant monomère ou oligomère, polymérisables par voie radicalaire. De préférence, les constituants de B sont sélectionnés parmi
 5 les monomères acrylates et/ou méthacrylates multifonctionnels de fonctionnalité allant de 2 à 6 en insaturation éthylénique polymérisable, les divinyl benzènes substitués ou non-substitués et/ou les oligomères multifonctionnels acryliques et/ou méthacryliques ou polyesters insaturés de fonctionnalité allant de 2 à 50 et de Mn inférieure à 2500.

10 Plus particulièrement, le composant B peut être constitué d'un monomère ou d'un oligomère ou d'un mélange de monomères ou d'oligomères ou d'un mélange de monomères et d'oligomères choisis parmi :

- les diacrylates et/ou diméthacrylates d'éthylène glycol, de propylène glycol, de butane diol, de methyl-2 propane diol, de néopentyl glycol, d'hexane diol, de zinc et/ou de calcium, les triacrylates ou triméthacrylates de glycérol, de triméthylol propane et/ou des dérivés alkoxylés, les tri ou tétraacrylates ou tri ou triméthacrylates de pentaérythritol et les penta ou hexa acrylates ou penta ou
 15 hexaméthacrylates de dipentaérythritol, oligomères diols de Mn inférieure à 2500 de préférence polyéthers, polyesters, polyuréthanes
- les divinyl benzènes substitués ou non substitués
- les oligomères polyesters insaturés ou acryliques acrylés de Mn
 20 inférieure à 2500 ayant un nombre d'insaturations éthyléniques par mole de 2 à 50 et de préférence de 2 à 20

avec les proportions du composant B dans la composition des composés polymérisables variant de préférence de 0,5 à 10% en moles.

Le composant C est un agent de fonctionnalisation des
 30 microparticules de l'invention. Les fonctions f1 apportées par le composant C peuvent être identiques ou différentes suivant que le composant C comprend un ou plusieurs monomères et/ou oligomères de

fonctions fl identiques ou différentes, avec la condition que dans le cas où les fonctions fl sont différentes, elles ne réagissent pas entre elles lors de la polymérisation. Les fonctions fl sont de préférence sélectionnées parmi les fonctions : époxy, hydroxy, carboxy, anhydride carboxylique, isocyanate, silane, amine.

Le composant C est présent de préférence à un taux molaire de 0 à 49,5% par rapport à la composition des composés polymérisables A, B, C et est constitué d'au moins un monomère et/ou oligomère sélectionné parmi :

- 10 - l'acide acrylique et/ou méthacrylique, l'acide maléique ou itaconique pour fl étant une fonction carboxy
- l'anhydride maléique, l'anhydride itaconique, pour fl étant une fonction anhydride carboxylique
- les hydroxy alkyl acrylates et/ou méthacrylates avec un alkyl en C₂-
- 15 C₆ ou les monoacrylates et/ou monométhacrylates d'oligomères polyéther- ou polyester- ou polyuréthane- diols ou de polycaprolactone de Mn inférieure à 1500, pour fl étant une fonction hydroxy
- le méthacrylate de glycidyle, les acrylates ou méthacrylates de
- 20 dérivés époxydés de dicyclopentadiène ou les acrylates et/ou méthacrylates de vinyl norbornène époxydés ou les acrylates et/ou méthacrylates de glycidyle éther alkoxylés ou les acrylates et/ou méthacrylates de dérivés époxydés de cyclohexène, pour fl étant une fonction époxy
- 25 - l'isocyanatoéthyl acrylate et/ou méthacrylate et les monoacrylates uréthanes dérivés de diisocyanates, pour fl étant une fonction isocyanate
- les acrylates et/ou méthacrylates portant un groupement trialkyl ou trialkoxy silane, pour fl étant une fonction silane
- 30 - le diméthylaminoéthyl méthacrylate ou le tertibutylaminoéthyl méthacrylate, pour fl étant une fonction amine

Plus particulièrement, le composant C est présent à un taux molaire de 5 à 30% par rapport à la somme des composés polymérisables A, B, C et il est sélectionné parmi : le méthacrylate de glycidyle, les hydroxyalkyl acrylates ou méthacrylates en C₂-C₆, l'acide acrylique ou méthacrylique, l'anhydride ou acide maléique, l'anhydride ou acide itaconique, l'isocyanatoéthyl méthacrylate, le diméthyl aminoéthyl méthacrylate.

Les fonctions f1 apportées par le composant C peuvent être au moins partiellement modifiées chimiquement pour conduire à la présence de fonctions f2 modifiées issues des fonctions f1, les fonctions f2 étant choisies de préférence parmi : les acrylates, les méthacrylates, les maléates, les itaconates, les esters d'alcool allyliques, les insaturations à base de dicyclopentadiène, les esters ou les amides gras insaturés en C₁₂-C₂₂, les sels d'acide carboxylique ou les sels d'ammonium quaternaire.

Les modifications chimiques des fonctions f1 en fonctions f2 peuvent être réalisées selon les méthodes déjà connues dans la littérature. Par exemple, les fonctions f2 :

- acrylates ou méthacrylates à partir des fonctions f1 :
 - époxy par réaction avec l'acide acrylique ou méthacrylique
 - carboxy ou anhydride par réaction avec le méthacrylate de glycidyle ou hydroxy alkyl acrylate ou méthacrylate avec un hydroxy alkyle en C₂-C₆
- maléates ou itaconates à partir des fonctions f1 époxy ou hydroxy par réaction avec l'anhydride maléique ou itaconique
- sels d'acide carboxylique à partir des fonctions f1 carboxy par neutralisation avec une base telle que la soude, la potasse ou l'ammoniaque ou une amine
- sels d'ammonium quaternaire à partir des fonctions f1 amine tertiaire par réaction avec un acide minéral ou organique
- esters d'alcools allyliques à partir de fonctions f1 anhydride par réaction d'un alcool allylique
- insaturation dicyclopentadiène (DCPD) à partir des fonctions f1 carboxy par réaction d'addition du DCPD

- esters ou amides insaturés en C₁₂-C₂₂ à partir des fonctions f1 anhydride ou carboxy par réaction d'un alcool ou amine gras insaturés en C₁₂-C₂₂

Une composition particulière préférée des microparticules de
5 l'invention comprend :

- 50 à 95% en moles d'un composant A constitué d'acrylate et/ou de méthacrylate d'isobornyle et/ou de norbornyle
 - 0,5 à 10% en moles d'un composant B tel que défini précédemment
 - 0 à 49,5% en moles d'un composant C tel que défini précédemment
- 10 avec la condition supplémentaire que la somme A + B + C = 100% en moles.

Parmi les microparticules préférées portant, au départ, des fonctions f1, nous pouvons citer :

- les microparticules portant des fonctions f1 carboxy ou des
15 fonctions f1 carboxy partiellement ou complètement modifiées en fonctions f2 acrylates et/ou méthacrylates et/ou maléates et/ou maléimides et/ou sels d'acide carboxylique
- les microparticules portant des fonctions f1 époxy et/ou hydroxy ou des fonctions f1 époxy et/ou hydroxy partiellement modifiées en
20 fonctions f2 acrylates et/ou méthacrylates et/ou maléates et/ou maléimides

Les fonctions acryliques et/ou méthacryliques et/ou maléates ont un intérêt dans les compositions réticulables par voie radicalaire : soit par
voie de rayonnement UV ou faisceau d'électrons, soit par voie d'un
25 système amorceur radicalaire thermique tels que comprenant un dérivé peroxyde, en présence éventuellement d'un accélérateur de décomposition.

Les fonctions époxy et/ou hydroxy peuvent participer dans des compositions réticulables par voie photochimique en présence de photoamorceur cationique ou par voie de condensation. Les fonctions
30 carboxy ont surtout un intérêt dans des réactions de condensation.

Les sels d'acide carboxyliques ou d'ammonium quaternaire ont un intérêt dans des compositions aqueuses du fait de leurs fonctions

hydrodispersibles ou hydrosolubles qui rend les microparticules concernées hydrodispersibles ou hydrosolubles dans une composition d'application à base aqueuse.

La double fonctionnalité f1/f2 comme carboxy/acrylate et/ou méthacrylate ou époxy/acrylate et/ou méthacrylate et/ou maléate rend possible l'utilisation de microparticules concernées dans des systèmes réactifs duaux avec un double mécanisme de réticulation par fonction f1 ou f2. Par conséquent, les fonctions f1/f2 de ces microparticules acryliques réticulées sont adaptables en fonction de l'application et de la composition hôte.

Un deuxième objet de cette invention est un procédé spécifique de préparation de microparticules de l'invention qui a l'avantage d'être plus simple et plus pratique par rapport à ceux déjà connus dans l'état de l'art antérieur.

Ce procédé de préparation de microparticules de l'invention comprend une étape de polymérisation par voie radicalaire par dispersion en milieu non aqueux, non solvant du polymère formé, d'une composition de composés polymérisables A, B, C, telle que définie pour les microparticules de l'invention, sans nécessité d'addition de polymère stabilisant pour les microparticules formées, ni avant ni pendant ni après polymérisation, ledit procédé pouvant comprendre le cas échéant une étape supplémentaire de modification chimique au moins partielle des fonctions f1 apportées par le composant C tel que défini dans l'invention.

Cette méthode de préparation évite donc les inconvénients liés à la présence d'un polymère stabilisant :

- problème de disponibilité du polymère stabilisant et de solubilité dans le milieu de polymérisation
- effet négatif sur les performances des microparticules en termes de compatibilité ou de réactivité des fonctions réactives

La particularité de ce procédé est liée à la composition spécifique de la composition des composés polymérisables et plus particulièrement à la nature du composant A de l'invention telle que définie précédemment.

Parmi les avantages particuliers des microparticules obtenues par ce procédé spécifique, nous pouvons citer une compatibilité et, suivant le cas, une réactivité nettement améliorées sans limitation de disponibilité ou de caractéristiques du polymère stabilisant.

5 D'autre part, leur structure particulière, obtenue à travers le procédé spécifique utilisé, confère aux microparticules obtenues un caractère d'autodispersibilité et d'autostabilisation dans un milieu solvant identique ou comparable à celui de la polymérisation. De même, ce procédé permet l'obtention de microparticules réticulées très
10 monodispersées en taille, ce qui est important pour réaliser des performances rhéologiques et viscoélastiques spécifiques dans certaines applications dans le domaine des compositions de revêtements, des compositions de moulage ou des composites.

Le solvant utilisé pour ce procédé est un solvant organique ou un
15 mélange de solvants organiques sélectionnés parmi les alcanes en C_6-C_{10} tels que les hexanes, heptanes et plus particulièrement le n-heptane, cyclohexane, octanes, nonanes et/ou les alcanols en C_3-C_5 tels que l'isopropanol, butanol, pentanol. Les mélanges de solvants non polaires tels que l'heptane avec des solvants polaires tel que l'isopropanol sont
20 préférés pour ajuster le pouvoir solvatant du milieu par rapport aux composés polymérisables d'une part, et d'autre part, le pouvoir non-solvant du milieu qui devient un milieu de précipitation par rapport au polymère formé. Le rapport pondéral entre alcane en C_6-C_{10} et alcanol en C_3-C_5 peut varier de 0/100 à 75/25 et plus particulièrement de 25/75 à
25 50/50. Ceci reste en particulier préféré dans le cas où ce mélange est à base de n-heptane ou de cyclohexane d'une part, et d'isopropanol ou de butanol d'autre part.

Le rapport pondéral entre la somme des composants A, B, C, d'une part et le solvant ou mélange de solvants d'autre part, peut varier de
30 10/90 à 50/50 et de préférence de 15/85 à 30/70. Ce rapport est un des paramètres du procédé permettant de régler la taille des microparticules.

Plus la dilution augmente, plus la taille des microparticules a tendance à diminuer.

La polymérisation en dispersion des composés éthyléniquement insaturés est réalisée par voie radicalaire par l'addition d'un amorceur radicalaire courant pour ce type de polymérisation, mais adapté au milieu. La température de polymérisation est adaptée à la température de décomposition de l'amorceur radicalaire choisi et à la température d'ébullition du milieu solvant utilisé et pourra varier en général, en fonction de l'amorceur et du milieu solvant utilisés, de 20°C à 150°C. Comme exemple d'amorceur nous pouvons citer : les dérivés azo tels que l'azobisisobutyronitrile (AIBN) et dérivés, les peroxydes et hydroperoxydes ou tout autre système d'amorçage soluble dans le milieu de polymérisation et connus par l'homme du métier. Plus particulièrement, ces amorceurs peuvent être fonctionnalisés avec une fonction réactive f3 telle que hydroxy ou carboxy, comme par exemple des dérivés azo hydroxylés ou carboxylés. Dans ce cas les microparticules obtenues seront au moins partiellement fonctionnalisées par les fonctions f3. D'autre part, d'autres amorceurs radicalaires peuvent être utilisés permettant une polymérisation radicalaire dite « contrôlée » ou « vivante » tels que décrits dans Comprehensive Polymer Science, Vol 3, p. 141-146, Pergamon, London, 1989. De même des agents de transfert de chaîne tels que des mercaptans peuvent être associés à l'amorceur pour mieux contrôler les masses moléculaires. La durée de polymérisation dépendra de la nature et du taux d'amorceur et de la température de polymérisation. Le taux d'amorceur usuel peut varier de 0,05 à 5% en poids par rapport à la somme des composants polymérisables A, B, C.

Selon un premier mode de réalisation de ce procédé en batch, la totalité des composants polymérisables A, B, C est additionnée sous agitation dès le départ dans le réacteur contenant la totalité du solvant et maintenu à la température de polymérisation. Les monomères peuvent aussi être additionnés sous forme de solution dans une partie du solvant de polymérisation. L'amorçage de la polymérisation se fait sous agitation

par addition progressive de l'amorceur radicalaire choisi, soluble dans le milieu de polymérisation. Après la fin de l'addition de l'amorceur, la polymérisation se poursuit pendant une durée qui peut varier de 1 h à 8 h suivant la température, la nature et le taux de l'amorceur, la nature et la concentration globale en composés polymérisables. Les microparticules formées autostabilisées dans le milieu de polymérisation peuvent être récupérées soit par précipitation, par addition d'un non solvant tel qu'un alcool en proportion allant de 2/1 à 5/1 en poids par rapport à la dispersion, précipitation suivie de filtration et de séchage, soit par une étape unique d'évaporation du milieu solvant de dispersion, de préférence sous pression réduite de 10 à 30 mbars.

La taille finale des microparticules obtenues varie de 10 à 300 nm et de préférence entre 10 et 200 nm et plus particulièrement de 20 à 100 nm en fonction de la dilution des composés polymérisables et du rapport molaire du composant A. Pour diminuer la taille des microparticules, on peut augmenter le taux du composant A ou augmenter le taux de dilution des composés polymérisables et/ou augmenter le pouvoir précipitant du milieu de polymérisation en ajustant la nature et/ou la composition du milieu solvant de polymérisation. L'avantage essentiel de ce procédé et de ses différents modes de réalisation est sa simplicité et sa flexibilité dans la préparation d'une variété importante de structures de microparticules, en faisant simplement varier la nature et les proportions des composants A, B, C, dans les limites précédemment définies de l'invention.

Selon un deuxième mode de réalisation de ce procédé, celui-ci comprend une ou plusieurs étapes successives de polymérisation continues et/ou discontinues caractérisées respectivement par une addition de composés polymérisables respectivement en continu ou en une seule fois par étape concernée. Dans le cas où le procédé comporte plus d'une étape de polymérisation discontinue et/ou continue, la composition des polymérisables peut être identique ou différente d'une étape à l'autre. Ainsi, il est possible de réaliser des structures de microparticules très particulières de type multicouches en fonction de la

composition des polymérisables de chaque étape et l'ordre chronologique de chaque étape continue ou discontinue.

Dans le cas où la composition des polymérisables comporte un composant C comportant des fonctions f1, le procédé tel que décrit
5 précédemment peut comprendre après l'étape de polymérisation une étape supplémentaire de modification chimique de la fonction f1 et/ou de la fonction f2 issue de f1. Cette étape de modification chimique peut avoir lieu, suivant les cas, soit avant la récupération des microparticules par évaporation du solvant de polymérisation, soit après récupération de ces
10 microparticules, auquel cas la modification chimique peut avoir lieu, suivant le cas, soit en masse si la viscosité le permet à la température de la modification, soit en solution dans un solvant différent de celui de la polymérisation si celui-ci ne convient pas, en ce qui concerne sa température d'ébullition ou son inertie chimique. Comme exemple préféré
15 de modification chimique, nous pouvons citer l'acrylation de fonctions réactives telles que : époxy et hydroxy par l'acide acrylique et méthacrylique ou l'anhydride ou acide maléique ou itaconique ou acide ou anhydride carboxylique par le méthacrylate de glycidyle ou l'hydroxyéthyl-méthacrylate ou hydroxyéthyl-acrylate. Par exemple, l'acrylation peut
20 avoir lieu en solution contenant environ 30 - 60% de microparticules dispersées, en présence de catalyseurs d'estérification tels que le Cr (III) diisopropyl salicylate, le bromure d'éthyle- triphényl- phosphonium, des amines tertiaires.

Une variante de ce procédé peut comprendre avant l'étape de
25 polymérisation, une étape de dispersion dans le milieu non aqueux de microparticules organiques ou minérales insolubles dans ce milieu, suivie d'une étape de polymérisation telle que décrite précédemment. Dans ce cas, les microparticules organiques ou minérales en dispersion ont des tailles adaptées à celle des microparticules finales à obtenir. Les
30 microparticules prédispersées peuvent être choisies parmi les pigments organiques ou minéraux ou charges ou additifs organiques ou minéraux ou des microparticules de l'invention, préalablement préparées et

insolubles dans le milieu de dispersion. Cette variante de procédé permet un enrobage ou une encapsulation au moins partielle mais simple et pratique des microparticules prédispersées dans le but, par exemple, d'améliorer leur dispersibilité dans d'autres milieux de dispersion (aqueux
5 ou organiques) ou d'améliorer leur compatibilité dans des matrices d'accueil pour des compositions de revêtements, de moulage ou de composites.

Un troisième objet de l'invention concerne des compositions de revêtement ou de moulage ou de composites, comprenant des
10 microparticules de l'invention, telles que définies précédemment.

Ces compositions sont réticulables ou non réticulables mais de préférence elles sont réticulables :

- soit par le fait de la présence des microparticules de l'invention portant des fonctions réactives f1 et/ou f2 telles que décrites
15 précédemment
- soit, indépendamment de la présence de fonctions f1 et/ou f2, c'est à dire par les fonctions réactives propres à la composition initiale sans les microparticules
- soit, à la fois par les fonctions réactives propres à la composition
20 initiale et par celles des microparticules

On peut encore distinguer parmi les compositions réticulables, les compositions contenant uniquement, c'est à dire à 100%, ou
essentiellement, c'est à dire entre 60 et 90%, des microparticules acryliques réticulées portant des fonctions f1 et/ou f2 identiques ou
25 différentes mais réagissant entre elles pour former au moins un réseau de réticulation constituant la matrice, soit d'un revêtement, soit d'un produit de moulage.

Par exemple, ces compositions peuvent être constituées uniquement ou essentiellement de microparticules acryliques réticulées portant des
30 fonctions f2 acrylates ou méthacrylates réticulables radicalairement soit par voie d'un système d'amorçage radicalaire thermique courant, contenant un composé peroxydique et éventuellement un accélérateur de

décomposition, soit par voie d'irradiation par un rayonnement tel que UV en présence d'un photoamorceur ou faisceau d'électrons en l'absence de photoamorceur. D'autres exemples illustrant ces compositions peuvent être cités comme des compositions de revêtement ou de moulage constituées uniquement ou essentiellement de microparticules acryliques réticulées portant respectivement des fonctions coréactives f1 époxy et anhydride.

Un autre exemple de telles compositions, en particulier pour les revêtements, est une composition aqueuse de revêtement constituée uniquement ou essentiellement de microparticules acryliques réticulées de l'invention, portant des fonctions f1 et/ou f2 ou comportant une structure spécifique qui les rend hydrosolubles ou hydrodispersibles et ayant des caractéristiques de Tg et de température minimale de filmification qui rend leur coalescence possible entre 0 et 40°C. De telles fonctions f1 et/ou f2 peuvent être, par exemple, des sels d'acide carboxyliques ou des sels d'ammonium et plus particulièrement des sels d'ammonium quaternaire. Comme structure spécifique de microparticules ayant ce caractère hydrosoluble ou hydrodispersible, nous pouvons citer la présence d'oligomères acrylés à base de polyéthers tel que le polyéthylène glycol, de préférence de masse moléculaire moyenne en nombre \overline{Mn} inférieure à 2500 et de préférence inférieure à 1500.

Dans le cas de compositions de revêtement ou de moulage ou de composite où les microparticules acryliques réticulées de l'invention sont des composants partiels réactifs ou non réactifs en présence d'autres composants réactifs ou non réactifs de la composition, le taux de ces microparticules peut varier de 0,5 à 50% en poids par rapport à la somme des composants organiques de cette composition. En dehors des microparticules de l'invention, ces compositions comprennent un composant de base qui est la matrice organique de base du revêtement ou du produit de moulage et des additifs ou charges usuelles adaptées ou ajustées en fonction de l'application visée et à la portée de l'homme du métier.

En tant qu'additifs réactifs ou non réactifs, les microparticules de l'invention peuvent être utilisées dans des compositions de revêtements ou de moulage réticulables ou non réticulables, d'une manière générale pour :

- 5 - réduire la viscosité de ces compositions en permettant un meilleur mouillage et une meilleure application sur les substrats à revêtir et, d'autre part, des compositions à plus haut extrait sec et par conséquent à plus faible taux de composés organiques volatils
- mieux contrôler, par application spécifique, la rhéologie de ces compositions par ajustement de la structure des microparticules
- 10 - renforcer ou plastifier la matrice en fonction de la compatibilité, de la fonctionnalité et de la Tg de la microparticule par rapport à la matrice hôte

Les microparticules en tant qu'additifs non réactifs peuvent avoir
15 des fonctions sélectionnées parmi f1, f2, telles que définies dans l'invention précédemment, qui tout en étant chimiquement inertes, vis à vis de la composition hôte, peuvent améliorer sensiblement la compatibilité de la microparticule vis à vis de la matrice hôte par interactions physicochimiques favorables.

20 Dans le cas de microparticules utilisées comme additifs réactifs, leurs fonctions réactives sont sélectionnées et adaptées ou modifiées pour réagir avec les fonctions réactives de la composition réticulable hôte ou entre elles. Par exemple, dans le cas d'une composition réticulable par voie radicalaire thermique ou photochimique contenant des monomères et/ou
25 oligomères mono- ou multi-fonctionnels éthyléniquement insaturés, les microparticules, après modification chimique suivant l'étape de polymérisation, seront de préférence polyinsaturées. Des microparticules réactives multiépoxydées ou multihydroxylées seront adaptées pour des compositions de revêtements d'époxydes photoréticulables par voie
30 cationique en présence de photoamorceurs cationiques tels que les sels de triaryl sulfonium ou de diaryl iodonium. Des microparticules réactives multiépoxydées ou multicarboxylées seront adaptées pour la réticulation

de compositions de revêtement ou de moulage à base d'époxydes et de polyamines ou de copolymères acryliques carboxylés ou d'anhydride de diacide carboxylique.

De même, des microparticules multicarboxylées partiellement
5 neutralisées peuvent servir de microparticules hydrodispersables ou, suivant le degré de neutralisation, hydrosolubles et peuvent être utilisées dans des compositions de revêtements à base de dispersions aqueuses de polymères réactives ou non réactives. Ce caractère d'hydrodispersibilité ou d'hydrosolubilité peut aussi être conféré par un composant C et/ou B
10 ayant des constituants sélectionnés parmi respectivement les mono- et diacrylates ou méthacrylates de polyéthers diols tels que le polyéthylène glycol de \overline{M}_n inférieure à 1500. En particulier des microparticules hydrodispersibles ou hydrosolubles portant des fonctions acrylates ou méthacrylates, après modification partielle de leurs fonctions initiales f1,
15 peuvent être utilisées dans des revêtements photoréticulables à base de dispersions aqueuses de polymères, de préférence acryliques. Les microparticules utilisées comme additifs réactifs ont une fonction de véritable agent réticulant et d'activateur de réactivité du système concerné, du fait de leur fonctionnalité élevée.

20 L'effet sur les performances mécaniques du revêtement ou du produit moulé se traduit, par un renforcement et une flexibilité accrus, en fonction de la fonctionnalité, compatibilité et Tg de la microparticule greffée chimiquement à la matrice hôte, la microparticule se comportant comme une microcharge greffée ou non et/ou une microcharge dure ou
25 flexible. L'énergie de cohésion du matériau final, revêtement ou produit de moulage, se trouve ainsi augmentée avec un effet positif, possible à la fois sur la dureté et la flexibilité.

En plus du compromis dureté/flexibilité, la présence de microparticules de l'invention rend possible une meilleure adhérence des
30 compositions concernées sur des substrats divers polaires ou non polaires. Ces substrats peuvent être des substrats revêtables par des

compositions de revêtements ou imprégnables en tant que charges ou renforts dans des compositions de moulage ou de composites.

Comme exemples de substrats polaires sur lesquels les compositions contenant les microparticules de l'invention donnent une
5 bonne adhérence, nous pouvons citer : le verre, l'acier, l'aluminium, le silicium, le polycarbonate, le bois, les fibres de verre, les fibres de carbone, les fibres de polyester ou de polyamide, les fibres de cellulose.

Comme exemples de substrats non polaires réputés difficiles en termes d'adhérence donnant de bonnes performances d'adhérence avec les
10 compositions de revêtement et de préférence avec les compositions de revêtements réticulables par voie radicalaire, nous pouvons citer : les polyoléfines, et plus particulièrement, le polyéthylène et le polypropylène avec ou sans traitement spécial de surface, et les revêtements de faible tension de surface tels que vernis photoréticulés.

15 Parmi les compositions de revêtement préférées ayant un bon compromis dureté/flexibilité/adhérence sur substrats polaires et non polaires nous pouvons citer une composition réticulable par voie radicalaire contenant de 0,5 à 50% en poids, de préférence, 5 à 30% en poids de microparticules acryliques réticulées de l'invention telles que
20 définies précédemment, de préférence portant des fonctions réactives f_2 acrylates et/ou méthacrylates et/ou maléates et/ou maléimides et ladite composition de revêtement comprenant en plus des monomères mono- ou multifonctionnels acryliques ou vinyliques et/ou oligomères acryliques mono ou multifonctionnels ou oligomères polyesters insaturés.

25 Comme monomères mono- ou multifonctionnels acryliques, peuvent être utilisés les monomères acryliques de fonctionnalité en insaturation acrylique et/ou méthacrylique par molécule allant de 1 à 6. Plus particulièrement, ils peuvent être sélectionnés parmi les monomères suivants et leur mélange : isobornyl acrylate ou méthacrylate, isodécyle
30 acrylate ou méthacrylate, lauryl acrylate ou méthacrylate, 2-2 éthoxy éthoxy éthyl acrylate ou méthacrylate, tetrahydrofurfurylacrylate ou méthacrylate, 2 phénoxy éthyl acrylate ou méthacrylate, tridécyl acrylate

ou méthacrylate, acrylate ou méthacrylate de nonyl phénol éthoxylé, diacrylate ou diméthacrylate de néopentylglycol éthoxylé ou propoxylé, diacrylate ou diméthacrylate de polyéthylène glycol ou polypopropylène glycol, hexane diol diacrylate ou diméthacrylate, triméthylol propane triacrylate ou triméthacrylate éthoxylé et/ou propoxylé.

Dans le cas où des oligomères tels que les polyesters insaturés sont présents dans la composition, des monomères vinyl aromatiques peuvent être utilisés tel que le styrène ou le vinyl toluène ou l'allyl phtalate.

Parmi les oligomères acryliques mono- ou multifonctionnels qui peuvent être présents dans ces compositions, et de préférence avec des monomères acryliques, nous pouvons citer : les oligomères acrylates ou méthacrylates de fonctionnalité allant de 1 à 50 choisis parmi : polyéthers acrylates, polyépoxydes acrylates, polyesters acrylates, polyuréthanes acrylates, polycaprolactone acrylates ou les copolymères acryliques d'au moins un ester acrylique ou méthacrylique avec le méthacrylate de glycidyle lesquels copolymères sont ensuite acrylés ou méthacrylés au moins partiellement dans une étape séparée. La masse moléculaire moyenne en nombre de ces oligomères ou copolymères reste inférieure à 20 000. Dans un cas plus particulier de composition, les microparticules acryliques réticulées portant des fonctions f2 acrylates et/ou méthacrylates peuvent remplacer complètement le monomère ou oligomère multifonctionnel de fonctionnalité ≥ 2 comme agent réticulant avec des performances de durété/flexibilité et d'adhérence sur substrat nettement améliorées.

Ces compositions peuvent être réticulées par voie radicalaire :

- soit par voie radicalaire thermique en présence d'un système d'amorçage radicalaire thermique comprenant un dérivé peroxyde, tels qu'un peroxyde ou hydroperoxyde organique courant, en présence éventuellement d'un accélérateur de décomposition tel qu'une amine tertiaire ou des sels de cobalt tel que l'octoate de Co dans des proportions couramment utilisées par l'homme du métier et en général avec un taux de dérivé peroxyde compris entre 0,5 et

6% et un taux d'accélérateur de décomposition entre 0,01 et 2% par rapport à la somme des composants monomères et/ou oligomères, la réticulation pouvant aussi se réaliser à basse température en fonction de la présence ou non d'un accélérateur de décomposition du dérivé peroxyde

- soit par voie de rayonnement, soit UV en présence d'un système photoamorceur couramment utilisé dans des systèmes photoréticulables acryliques, tel que les cétones aromatiques type benzophénone, les α -hydroxy cétones, les dérivés α -dicarbonyles, les oxydes d'acylphosphines en présence ou non d'amines tertiaires, dans des proportions allant de 0,5 à 10% par rapport à la somme des monomères et/ou oligomères de la composition, soit par faisceau d'électrons en l'absence de photoamorceur.

Plus particulièrement, est préférée une composition réticulable par voie radicalaire destinée à être appliquée ou qui est appliquée sous forme de revêtement sur des substrats polaires ou non polaires tels que définis ci-dessus et qui comprend :

- 0,5 à 50% et de préférence de 5 à 30% en poids de microparticules telles que définies à l'une des revendications 1 à 7 portant des fonctions f2 acrylates et/ou méthacrylates et/ou maléates et/ou maléimides
 - 50 à 95% d'au moins un monomère choisi parmi l'isobornyl acrylate et/ou méthacrylate et/ou l'isodécyl acrylate et/ou méthacrylate, 2-2 éthoxy éthoxy acrylate et/ou méthacrylate, tridécyl acrylate et/ou méthacrylate, lauryl acrylate et/ou méthacrylate, tetrahydrofurfuryl acrylate et/ou méthacrylate, 2 phénoxy éthyl acrylate et/ou méthacrylate
 - 0 à 5% en poids de diacrylate et/ou diméthacrylate d'alkylène diol en C₂-C₆
- les pourcentages étant choisis de telle manière que la somme totale des microparticules et monomères soit égale à 100%.

Encore plus préférentiellement, cette composition est réticulable par voie de rayonnement, soit par UV soit par faisceau d'électrons. L'épaisseur préférée des revêtements réticulables par voie radicalaire est inférieure à 100 microns et plus particulièrement inférieure à 50 microns.

5 Un cas particulier de composition de revêtement réticulable par voie radicalaire est une composition de dispersion aqueuse de polymère réticulable, comprenant des microparticules hydrodispersibles ou hydrosolubles réactives, participant à la réticulation. La dispersion aqueuse de polymère réticulable peut être une émulsion acrylique pouvant
10 déjà contenir un agent réticulant hydrosoluble ou hydrodispersible à base de monomères et/ou oligomères multifonctionnels acryliques de fonctionnalité ≥ 2 hydrodispersibles ou hydrosolubles. Des microparticules de l'invention portant par exemple des fonctions f2 acrylates et/ou méthacrylates peuvent remplacer en partie ou complètement un tel agent
15 réticulant acrylique multifonctionnel hydrodispersible ou hydrosoluble. L'hydrodispersibilité ou hydrosolubilité de telles microparticules est assurée, dans un tel cas, par des fonctions f1 et/ou f2 hydrosolubles telles que les sels d'acide carboxylique ou les sels d'ammonium quaternaire ou par une structure spécifique hydrosoluble d'un constituant du composant
20 C de la microparticule choisi par exemple parmi les acrylates ou méthacrylates de polyéthylène glycol ou d'autres polyéthers diols hydrosolubles ou hydrodispersibles. Une composition de dispersion aqueuse de polymère peut aussi comprendre des polymères comportant des fonctions réactives propres à ce polymère qui peuvent participer à la
25 réticulation. La réticulation de ces compositions de dispersion aqueuse de polymère contenant les microparticules de l'invention est réalisée, après application d'un film et filmification de cette composition sur un substrat, soit par voie radicalaire thermique, soit par voie de rayonnement UV ou faisceau d'électrons.

30 Une autre composition préférée de revêtement de l'invention est une composition réticulable comprenant des dérivés époxydés et des microparticules de l'invention et réticulable soit par rayonnement UV en

présence d'un photoamorceur cationique, soit par réaction de condensation avec au moins un deuxième composant réactif sélectionné parmi : les polyamines et/ou les polymères ou copolymères fonctionnalisés carboxy ou anhydride carboxylique.

5 Les dérivés époxydés sont sélectionnés parmi les monomères, oligomères ou copolymères ou résines époxydés de fonctionnalité allant de 1 à 50. Plus particulièrement, dans le cas des compositions réticulables par voie photochimique en présence d'un photoamorceur cationique, les monomères ou oligomères époxydés sont de préférence de structure
10 cycloaliphatique. Parmi les dérivés époxydés cycloaliphatiques, nous pouvons citer : le cyclohexène époxydé, le 3,4 époxy cyclohexyl méthyl-3',4' époxycyclohexane carboxylate, les époxydes cycloaliphatiques décrits dans WO 98/28286 ou WO 98/45349.

Dans le cas où les compositions sont réticulables par voie cationique
15 photochimique, les microparticules de l'invention sont choisies de préférence parmi les microparticules portant des fonctions f1 époxy et/ou hydroxy. La composition réticulable par condensation comprend de préférence des microparticules portant des fonctions f1 époxy et/ou hydroxy et/ou carboxy et/ou anhydride et/ou isocyanate et/ou amine.

20 Les compositions de revêtement de l'invention s'appliquent également aux compositions comprenant au moins une résine réactive sélectionnée parmi : les alkydes ou polyesters insaturés ou polyesters saturés ou polyamides ou polyuréthanes ou polyurées avec des microparticules de l'invention, comportant de préférence des fonctions f1
25 et/ou f2 réactives avec au moins une fonction portée par cette ou ces résine(s) réactive(s).

Les fonctions f1 et/ou f2 permettent ainsi un meilleur ancrage des microparticules dans la matrice organique avec un meilleur effet de renforcement et/ou de flexibilisation de la matrice organique. Par exemple,
30 dans le cas des résines alkydes, les fonctions f1 et/ou f2 peuvent être des fonctions siccatives telles que des insaturations à base de

dicyclopentadiène ou d'esters allyliques ou d'esters ou d'amides gras insaturés.

Dans le cas des polyesters insaturés, les fonctions f2 peuvent être des acrylates et/ou méthacrylates et de préférence des maléates. Des fonctions f1 telles qu'anhydride ou isocyanate peuvent être envisagées coréactives avec des fonctions OH terminales portées par le polyester insaturé. Des fonctions f1 carboxy peuvent par exemple être envisagées pour le mûrissement des polyesters insaturés par la magnésie, selon un procédé de mûrissement par la magnésie bien connu par l'homme du métier. Des fonctions f1 analogues peuvent être envisagées et adaptées par l'homme du métier dans le cas : des polyesters saturés, des polyamides ou polyuréthanes ou polyurées. Ces compositions de revêtement peuvent comprendre, en plus des composants réactifs, d'autres additifs ou charges habituelles adaptées au besoin spécifique de chaque application finale.

L'invention concerne aussi des compositions de moulage ou de composites qui peuvent être des compositions de moulage comprenant des charges et/ou des renforts. Ces compositions de moulage ou de composite peuvent comprendre au moins une résine réactive sélectionnée parmi les polyesters insaturés, les résines de dicyclopentadiène, les vinyl esters, les époxydes et polyamines ou les polyuréthanes et polyurées ou les cyanates esters ou les bismaléimides, avec des microparticules de l'invention comportant de préférence des fonctions f1 et/ou f2 réactives avec au moins une fonction portée par cette ou ces résine(s) réactive(s).

Les compositions de moulage contenant les microparticules de l'invention peuvent comprendre des charges minérales et/ou organiques et/ou des renforts choisis parmi : les fibres de verre, les mats de verre, les fibres de carbone, les fibres de cellulose, les fibres polyesters ou polyamides.

Un avantage particulier des microparticules de l'invention est qu'elles permettent une réduction de la viscosité des compositions de revêtement ou de moulage, et par conséquent une réduction significative

des diluants réactifs ou non réactifs, de manière à mieux respecter les limitations environnementales. Ainsi ces microparticules permettent par leur présence à la fois : le respect d'un faible taux de composés organiques volatils (VOC), l'incorporation de plus forts taux de charges ou d'additifs et
 5 l'amélioration des propriétés mécaniques des matériaux concernés de revêtement ou de moulage ou de composite. Plus particulièrement, la présence de ces microparticules ayant une fonctionnalité adaptée à chaque application permet un bon compromis de dureté / flexibilité et d'adhérence sur substrats divers et plus particulièrement difficiles.

10 Le domaine d'application de ces compositions est large et comprend : les vernis de protection, les peintures, les adhésifs, les encres, les poudres pour revêtements, les poudres à mouler, les pièces moulées, les composites.

15 Les exemples suivants illustrent sans limitation les objets de l'invention.

Exemples

20 Conditions expérimentales générales

Les substrats

Les formulations photoréticulables sont déposées sur les substrats
 25 suivants :

- Aluminium Q-panel (panneaux de dimensions : 0,6 x 76 x 152 mm³ fournis par la société LABOMAT ESSOR) dégraissé à l'acétate d'éthyle
- Verre (nettoyé à l'acétone)
- 30 - Polycarbonate (plaque LEXAN de la société SCERT PLASTIQUE, épaisseur 2 mm)

- Polypropylène (référence PP301460 fourni par la société GOODFELLOW, épaisseur 0,5 mm)
 - Polyéthylène basse densité (référence ET11452 fourni par la société GOODFELLOW, épaisseur 0,5 mm)
- 5 Polycarbonate, polyéthylène et polypropylène sont préalablement nettoyés à l'éthanol avant application du revêtement.
- Pour le besoin de certaines caractérisations (par exemple la mesure de l'adhérence), les substrats polyoléfine (polyéthylène et polypropylène) sont traités par le procédé Corona avant dépôt de la formulation (selon les
- 10 conditions décrites dans Int. Pol. Sci. Technol., N°8, 1996, p 630).

Formulations photoréticulables de revêtements

- Dans les exemples présentés ci-après, les revêtements sont obtenus
- 15 par polymérisation radicalaire d'une formulation photoréticulable sous lampe UV moyenne pression de type FUSION (puissance électrique : 120 W/cm) après 6 passages à 4,6 m/min. Ces conditions assurent dans tous les cas une conversion maximale des doubles liaisons acrylate.

20 Caractérisation

Mesure de la viscosité des formulations

- La viscosité des formulations photoréticulables est un paramètre très important pour la mise en œuvre de films photopolymérisés et
- 25 l'obtention de revêtements de faible épaisseur. Dans tout ce qui suit, les viscosités des formulations sont mesurées à l'aide d'un viscosimètre cône-plan à contrainte imposée de type CARRI-MED CSL 100 (CSL RHEOMETER) à 20°C, lors d'un balayage en gradient de cisaillement.

Mesure de la dureté des films photopolymérisés

La dureté est mesurée par microindentation instrumentée (appareil FISCHERSCOPE H100) à 23°C. L'indenteur est une pyramide de type Vickers d'angle au sommet de 136°. Les valeurs de dureté présentées dans
 5 la suite correspondent aux valeurs de dureté « universelle » calculées selon l'expression :

$$H_u = \frac{P}{k\delta^2}$$

10 où P est la charge maximale imposée, δ la profondeur indentée, et k une constante dépendante de la géométrie de l'indenteur. La charge P est déterminée de façon à ce que :

- i) la profondeur indentée soit inférieure à 1/5 de l'épaisseur totale du film,
- 15 ii) la dureté mesurée soit sensiblement constante avec l'épaisseur indentée.

Les films sont systématiquement analysés 24 heures après polymérisation et conservés à 23°C et à 50% d'humidité relative.

20 Mesure de la flexibilité des revêtements

La flexibilité des systèmes sur substrat est estimée par le test du « T-bend ». Le test consiste à enrouler le substrat revêtu sur lui-même et à déterminer le nombre de tours au bout duquel le revêtement situé sur pli
 25 n'est plus endommagé. Les tours successifs sont désignés par 0 T, 0,5 T, 1 T, ... (voir description du test dans Lowe C., *Rad. Cur*, Vol. 183, n° 4337, p. 464). Dans tous les cas, l'épaisseur des films est inférieure à 50 μm et plus généralement de l'ordre de 20 μm .

Le substrat utilisé est un aluminium de type Q-panel décrit ci-
 30 dessus.

Le test du T-bend est réalisé à l'aide d'une presse manuelle. La détection de l'endommagement est quant à lui effectué par une

observation à la loupe binoculaire (grossissement x 12). Une bonne flexibilité correspond en général à une valeur inférieure ou égale à 2 T.

Les films sont systématiquement analysés 24 heures après réticulation et conservés à 23°C et à 50% d'humidité relative.

5

Mesure des propriétés mécaniques du film libre aux grandes déformations

Les propriétés mécaniques de films libres aux grandes déformations sont mesurées en traction uniaxiale à vitesse constante (1 mm/min) et à
10 température ambiante. Les films réticulés sont découpés à l'aide d'un emporte-pièce en forme d'haltère. Les éprouvettes ainsi obtenues sont marquées de deux pastilles réfléchissantes distantes de 20 mm de façon à suivre l'allongement lors de la déformation à l'aide d'un extensomètre externe. Les dimensions effectives de l'échantillon sont typiquement de
15 20 x 4 x 0,1 mm³.

Mesure des propriétés d'adhérence

L'adhérence des systèmes est estimée par le test du quadrillage
20 (norme ISO 2409) sur les substrats précisés ci-dessus. Une note allant de 0 à 5 qualifie la tenue du film quadrillé lorsqu'il est pelé par un adhésif de force connue (la valeur « 0 » indique que le film est totalement resté sur le substrat ; « 5 » indique que le film a totalement été pelé). Dans notre cas, la force de pelage de l'adhésif utilisé (provenance : TESA) pour le test de
25 quadrillage est de 240 ± 5 cN/cm (mesurée à 180° sur plaque d'acier inoxydable). L'épaisseur des revêtements est de l'ordre de 20 µm.

Les films sont systématiquement analysés 24 heures après polymérisation et conservés à 23°C et à 50% d'humidité relative.

Mesure de la résistance à l'abrasion

La résistance à l'abrasion est mesurée par le test TABER selon la norme NFT 30-015 (appareil 5150 ABRASER de TABER INDUSTRY). Le test consiste à mesurer la perte de masse entraînée par deux roues abrasives après 100 tours.

Les films sont systématiquement analysés 24 heures après polymérisation et conservés à 23°C et à 50% d'humidité relative.

10 Mesure de la résistance chimique

La résistance des revêtements à une agression chimique est évaluée par le test dit du « rub-test » consistant à mesurer le temps avant détérioration totale du film lorsque l'on applique, à la surface de ce dernier, un mouvement circulaire et continu à l'aide d'un chiffon imbibé de solvant. Dans les cas traités ci-après, le solvant est la méthyl éthyl cétone (MEK). Les films sont réalisés sur plaques de verre.

L'épaisseur du revêtement est maintenue constante et est comprise entre 40 et 50 µm dans tous les cas.

20

Exemple 1

Synthèse de Microparticules Polymère Réticulées (MPR)

131,3 g de n-heptane et 131,5 g de propanol-2 sont introduits dans un réacteur de 500 ml équipé d'un réfrigérant et d'une agitation mécanique et sous un léger flux d'azote. La température est portée à 70°C. Un mélange de monomères (méth)acryliques de composition donnée ci-dessous est ensuite chargé dans le réacteur :

- acrylate d'isobornyle : 69,80 g, soit 76% molaire (par rapport aux monomères)
- diacrylate d'hexane diol : 5,02 g, soit 5% molaire (par rapport aux monomères)

- méthacrylate de glycidyle : 11,96 g, soit 19% molaire (par rapport aux monomères)

La température est stabilisée à 70°C et 0,78g d'azobisisobutyronitrile (soit 10 mmol/l par rapport aux monomères) est introduit dans le réacteur. La réaction se déroule en isotherme (70°C) pendant 5 h, sans noter d'exothermie significative. La dispersion reste transparente et homogène, de faible viscosité, durant toute la durée de la synthèse. A la fin des 5 h de réaction, la conversion des monomères est supérieure à 95% d'après le suivi des monomères par chromatographie d'exclusion stérique et par la mesure du taux de solides dans la solution. Les MPR formées sont isolées par distillation des solvants de synthèse : le réfrigérant est remplacé par une colonne à distiller et 87,5 g de toluène sont rajoutés et la température est progressivement augmentée jusqu'à 105°C.

Les MPR sont ensuite acrylées par réaction avec l'acide acrylique, à 100°C, en présence d'un catalyseur de réaction, 0,8% en masse de diisopropyl salicylate de chrome III, et de 0,3% en masse d'hydroquinone pour éviter toute polymérisation radicalaire des fonctions acryliques. La modification chimique se déroule à 50% de solide, en solution dans le toluène, dans un réacteur de 250 ml équipé d'un réfrigérant et d'une agitation mécanique, sous un léger flux d'azote. L'acide acrylique est introduit en léger excès par rapport aux groupes époxydes tel que le rapport des concentrations en fonction soit : $[\text{acide}]/[\text{époxy}] = 1,05$. En fin de modification chimique, les MPR sont isolées par séchage sous vide (20 mbar) à température ambiante. La conversion finale des groupes époxydes est de 95%, ce qui correspond à une concentration en doubles liaisons acryliques réactives de $[\text{C}=\text{C}] = 9,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/g}$. Les MPR séchées se présentent sous forme d'un solide, qui peut être broyé en fine poudre.

La taille et la masse des MPR sont déterminées par une technique de diffusion de lumière LASER à angles multiples (référence : DAWN de WYATT TECHNOLOGY, opérant à 632 nm), en sortie des colonnes de

chromatographie par exclusion stérique. La masse molaire et la taille des MPR sont :

$$\overline{M_w} = 5,8 \cdot 10^5 \text{ g/mol et } \overline{R_z} = 31 \text{ nm}$$

La température du début de la zone de transition vitreuse T_g^{onset} de ces MPR, mesurée par analyse calorimétrique différentielle est de 62°C.

Exemple 2

Une formulation photoréticulable de référence (F1) constituée sur 100 parties de :

- 47,5 parties d'acrylate d'isobornyle (SR 506, CRAY VALLEY)
- 47,5 parties d'un oligomère acrylé référencé PRO 971 de SARTOMER
- 3 parties de Darocur 1173 (CIBA GEIGY)
- 2 parties d'Irgacure 184 (CIBA GEIGY)

a été réalisée à température ambiante. L'oligomère acrylé PRO 971 est un copolymère obtenu par voie radicalaire, correspondant au produit vendu en dilution référencé CN 818 par la société SARTOMER et composé :

- d'acrylate de butyle
- de méthacrylate de méthyle
- de méthacrylate de glycidyle

La fonction glycidyle de l'oligomère est modifiée en 2^{ème} étape par réaction avec l'acide acrylique pour donner l'oligomère acrylé.

Afin d'évaluer l'apport de MPR sur le plan du compromis dureté / flexibilité / adhérence du film final, la formulation photoréticulable suivante (F2) a été effectuée :

sur 100 parties :

- 47,5 parties d'acrylate d'isobornyle (SR 506, CRAY VALLEY)
- 19 parties de MPR acrylés de l'exemple 1
- 28,5 parties de PRO 971 (SARTOMER)
- 3 parties de Darocur 1173 (CIBA GEIGY)
- 2 parties d'Irgacure 184 (CIBA GEIGY)

Les deux formulations ont une viscosité très proche à 20°C. Les résultats du Tableau I montrent que la formulation F2 présente un caractère rhéofluidifiant.

Les propriétés des films correspondants sont récapitulées Tableau II.

5 II. Les épaisseurs des revêtements pour la mesure de dureté sont de l'ordre de 80 à 100 μm .

Tableau I - Valeurs des viscosités des formulations
à 50 et 250 s^{-1} mesurées à 20°C

10

Formulation	Gradient de cisaillement (s^{-1})	Viscosité (Pa.s)
F1	50	2
	250	2
F2	50	1,77
	250	1,64

Tableau II - Récapitulatif des propriétés physiques
des films obtenus à partir de F1 et F2

	Dureté (N/mm^2)	Flexibilité « T-Bend »	Résistance au quadrillage sur verre (adhérence)	Résistance chimique (s)
F1	42	1,5 T	5	80 ± 10
F2	76	1,5 T	1	80 ± 10

15

Exemple 3

Les MPR de l'exemple 1 sont introduites dans un mélange de monomères acryliques (mélange A) suivant :

- 20
- Acrylate d'isobornyle (SR 506) : 60% en masse
 - Acrylate d'isodécyle (SR 395, provenance CRAY VALLEY) : 38% en masse
 - Diacrylate d'hexane diol (SR 238) : 2% en masse

Des formulations photoréticulables à base du mélange A et contenant différentes concentrations massiques de MPR sont réalisées. Les compositions sont récapitulées Tableau III.

5 Tableau III - Compositions des différentes formulations
utilisées dans l'exemple 3 (sur 100 parties)

Formulations	Mélange A	MPR	Darocur 1173	Irgacure 184
F3 (Réf)	95	0	3	2
F4	90,25	4,75	3	2
F5	87,9	7,1	3	2
F6	85,5	9,5	3	2
F7	80,75	14,25	3	2
F8	76	19	3	2
F9	66,5	28,5	3	2
F10	57	38	3	2

Tableau IV - Viscosité des formulations à 20°C

10

Formulations	Gradient de cisaillement (s ⁻¹)	Viscosité (Pa.s)
F6	50	0,04
	250	0,03
F8	50	0,18
	250	0,14
F9	50	0,65
	250	0,50
F10	50	2,78
	250	2,16

Les propriétés physico-chimiques (dureté, flexibilité, résistance chimique) des différents revêtements sont présentées au Tableau V récapitulatif. Les épaisseurs des films pour la mesure de dureté sont de 20

15 à 25 µm.

Tableau V - Propriétés physico-chimiques des revêtements

Formulations	Dureté (N/mm ²)	Flexibilité « T-Bend »	Résistance chimique (s)
F3	(a)	0 T	20 ± 10
F8	≈ 5	1 T	55 ± 10
F9	52	1 T	65 ± 10
F10	80	1,5 T	60 ± 10

(a) : non mesurable (valeur trop faible)

5

Le Tableau VI présente les résultats des tests d'abrasion, comparés aux valeurs obtenues avec un revêtement pris comme exemple de comparaison présentant une bonne tenue à l'abrasion. Les propriétés d'abrasion sont mesurées sur des films de 80 à 100 µm.

10

Tableau VI - Propriétés d'abrasion des revêtements

Formulations	Résistance à l'abrasion (mg)	Rappel des valeurs de dureté (N/mm ²)
F3	16,3	-(a)
F9	36	52
F10	40,8	80
Référence ^(b)	30	14

(a) : non mesurable (valeur trop faible)

15 (b) : composition, pour 100 p, de la formulation

- 20 p CN976 (provenance CRAY VALLEY)
- 52 p CN550 (provenance CRAY VALLEY)
- 23 p CN501 (provenance CRAY VALLEY)
- 3 p Darocur 1173

20 - 2 p Irgacure 184

Le Tableau VII présente les mesures d'adhérence sur différents substrats

Tableau VII - Propriétés d'adhérence des revêtements

Formulations	Alumi- nium	verre	Polycarbo- nate (PC)	Polyéthylè- ne (PE)	Polypropy- lène (PP)	PE traité corona	PP traité corona
F3	0	0	0	5	5	5	5
F4	0	0	0	5	5	5	5
F5	0	0	0	5	0	0	0
F6	0	0	0	0	0	0	0
F7	0	0	0	0	0	0	0
F8	0	0	0	5	0	0	0
F9	0	0	5	5	5	0	0
F10	0	0	5	5	5	5	5

Ces exemples illustrent parfaitement une augmentation simultanée
 5 des propriétés d'adhérence et de dureté dans le cas de revêtements
 contenant des MPR de l'invention.

Exemple 4

10 La formulation réalisée contient :

- 46,55 parties (p.) d'acrylate d'isobornyle (SR 506)
- 19,95 p. d'acrylate de 2-2(éthoxy éthoxy)-éthyle (SR 256 de CRAY VALLEY)
- 28,5 p. de MPR de l'exemple 1
- 15 - 3 p. de Darocur 1173
- 2 p. d'Irgacure 184

Les propriétés mécaniques mesurées à 23°C sur le film libre sont :

Module d'Young = 130 MPa

Allongement à la rupture = 70%

20 Contrainte à la rupture = 12,5 MPa

Ces résultats illustrent pour ce revêtement un bon compromis
 dureté / flexibilité avec une bonne adhérence du revêtement sur verre et
 aluminium. Le film de référence sans MPR est extrêmement cassant avec
 un allongement à la rupture pratiquement nul qui ne permet pas d'être
 25 caractérisé selon les méthodes décrites précédemment.

REVENDEICATIONS

1. Microparticules réticulées de taille entre 10 et 300 nm, obtenues par polymérisation d'une composition de composés polymérisables
5 éthyléniquement insaturés, caractérisées en ce que la composition des polymérisables comprend :

- un premier composant A représentant de 50 à 99% en moles de ladite composition et constitué d'isobornyl acrylate et/ou méthacrylate et/ou de norbornyl acrylate et/ou méthacrylate et/ou
10 cyclohexyl acrylate et/ou méthacrylate et optionnellement en combinaison avec un alkyl acrylate ou méthacrylate en C₂-C₈
- un deuxième composant B constitué d'au moins un monomère ou oligomère comportant au moins deux insaturations éthyléniques polymérisables par voie radicalaire
- 15 - un troisième composant C constitué d'au moins un monomère ou oligomère comportant en plus d'une insaturation éthylénique polymérisable par voie radicalaire au moins une deuxième fonction réactive f1 différente de l'insaturation éthylénique

avec la possibilité de modification chimique au moins partielle des
20 fonctions initiales f1 en fonctions finales f2 sous condition que les fonctions f1 sélectionnées ne réagissent pas entre elles lors de la polymérisation,

avec la somme des composants A, B, C étant de 100%.

2. Microparticules selon la revendication 1 caractérisées en ce qu'elles
25 portent des fonctions f1 apportées par le composant C sélectionnées parmi : époxy, hydroxy, carboxy, anhydride carboxylique, isocyanate, silane, amine et le cas échéant des fonctions f1 au moins partiellement modifiées en fonctions f2 sélectionnées parmi : acrylates, méthacrylates, maléates, maléimides, itaconates, esters d'alcools allyliques, insaturations
30 à base de dicyclopentadiène, esters ou amides gras insaturés en C₁₂-C₂₂, sels d'acide carboxylique ou sels d'ammonium quaternaire.

3. Microparticules selon l'une des revendications 1 ou 2 caractérisées en ce que le composant C est présent à un taux molaire compris entre 0 à 49,5% en moles par rapport à la somme des polymérisables et est sélectionné parmi : le méthacrylate de glycidyle, les hydroxyalkyl acrylates
5 ou méthacrylates en C₂-C₆, l'acide acrylique ou méthacrylique, l'anhydride ou acide maléique, l'anhydride ou acide itaconique, l'isocyanatoéthyl méthacrylate, le diméthyl aminoéthyl méthacrylate.
4. Microparticules selon l'une des revendications 1 à 3 caractérisées en ce que le composant B est sélectionné parmi les monomères acrylates
10 et/ou méthacrylates multifonctionnels de fonctionnalité allant de 2 à 6, les divinyl benzènes substitués ou non-substitués et/ou les oligomères esters acryliques et/ou méthacryliques multifonctionnels ou des polyesters insaturés de fonctionnalité allant de 2 à 50 et de Mn inférieure à 2500.
- 15 5. Microparticules selon l'une des revendications 1 à 4 caractérisées en ce que la composition des polymérisables comprend :
- 50 à 95% d'un composant A constitué d'isobornyl acrylate et/ou méthacrylate et/ou de norbornyl acrylate et/ou méthacrylate et/ou butyl acrylate et/ou méthacrylate
 - 20 - 0,5 à 10% d'un composant B constitué d'au moins un monomère et/ou oligomère sélectionné parmi :
 - les diacrylates et/ou diméthacrylates de : éthylène glycol, propylène glycol, butane diol, méthyl-2 propane diol, néopentyl glycol, hexane diol, oligomères diols de Mn inférieure à 2500 de
25 préférence polyéthers, polyesters, polyuréthanes
 - les divinyl benzènes substitués ou non substitués
 - les oligomères polyesters insaturés ou acryliques acrylés de Mn inférieure à 2500 ayant un nombre d'insaturations éthyléniques par mole de 2 à 50
 - 30 - 0 à 49,5% en moles d'un composant C constitué d'au moins un monomère et/ou oligomère sélectionné parmi :

- l'acide acrylique et/ou méthacrylique, l'acide maléique ou itaconique pour f1 étant une fonction carboxy
- l'anhydride maléique, l'anhydride itaconique pour f1 étant une fonction anhydride carboxylique
- 5 - les hydroxy alkyl acrylates et/ou méthacrylates avec un alkyl en C₂-C₆ ou les monoacrylates et/ou monométhacrylates d'oligomères polyéther- ou polyester- ou polyuréthane- diols ou de polycaprolactone de Mn inférieure à 1500, pour f1 étant une fonction hydroxy
- 10 - le méthacrylate de glycidyle, les acrylates ou méthacrylates de dérivés époxydés de dicyclopentadiène ou les acrylates et/ou méthacrylates de vinyl norbornène époxydés ou les acrylates et/ou méthacrylates de glycidyle éther alkoxylés ou les acrylates et/ou méthacrylates de dérivés époxydés de cyclohexène, pour
- 15 f1 étant une fonction époxy
- l'isocyanatoéthyl acrylate et/ou méthacrylate et les monoacrylates uréthanes dérivés de diisocyanates, pour f1 étant une fonction isocyanate
- les acrylates et/ou méthacrylates portant un groupement trialkyl
- 20 ou trialkoxy silane, pour f1 étant une fonction silane
- le diméthylaminoéthyl méthacrylate ou le tertibutylaminoéthyl méthacrylate, pour f1 étant une fonction amine

avec la somme A + B + C étant égale à 100 %

6. Microparticules selon l'une des revendications 1 à 5 caractérisées en
 25 ce qu'elles portent des fonctions f1 carboxy ou des fonctions f1 carboxy partiellement ou complètement modifiées en fonctions f2 acrylates et/ou méthacrylates et/ou maléates et/ou maléimides et/ou sels d'acide carboxylique.

7. Microparticules selon l'une des revendications 1 à 6 caractérisées en
 30 ce qu'elles portent des fonctions f1 époxy et/ou hydroxy ou des fonctions époxy et/ou hydroxy partiellement modifiées en fonctions f2 acrylates et/ou méthacrylates.

8. Procédé de préparation de microparticules telles que définies à l'une des revendications 1 à 7 caractérisé en ce qu'il comprend une étape de polymérisation en dispersion par voie radicalaire en milieu non aqueux, non solvant du polymère formé, d'une composition de composés polymérisables telle que définie à l'une des revendications 1 à 5, sans aucune addition de polymère stabilisant pour les microparticules formées, ni avant, ni pendant, ni après polymérisation, ledit procédé pouvant comprendre le cas échéant une étape supplémentaire de modification chimique au moins partielle des fonctions f1 apportées par le composant C tel que défini à l'une des revendications 1 à 3 et 5.
9. Composition de revêtements ou de moulage ou de composites caractérisée en ce qu'elle comprend des microparticules telles que définies à l'une des revendications 1 à 7.
10. Composition selon la revendication 9 caractérisée en ce qu'elle est réticulable et constituée uniquement ou essentiellement de microparticules telles que définies à l'une des revendications 1 à 7 comportant des fonctions f1 et/ou f2 identiques ou différentes réticulables entre microparticules et formant au moins un réseau de réticulation.
11. Composition selon la revendication 9 caractérisée en ce qu'elle comprend de 0,5 à 50% en poids de microparticules telles que définies à l'une des revendications 1 à 7.
12. Composition selon l'une des revendications 9 à 11 caractérisée en ce que ladite composition est une composition de revêtement.
13. Composition selon la revendication 12 caractérisée en ce que la composition de revêtement est une composition réticulable par voie radicalaire comprenant des monomères mono ou multifonctionnels acryliques ou vinyliques et/ou oligomères acryliques multifonctionnels et des microparticules définies selon l'une des revendications 1 à 7 portant des fonctions f2 acrylates et/ou méthacrylates et/ou maléates et/ou maléimides issues de la modification au moins partielle de fonctions f1 de départ.

14. Composition selon la revendication 12 ou 13 caractérisée en ce que la composition de revêtement est une composition réticulable par rayonnement.

15. Composition selon la revendication 13 ou 14 caractérisée en ce que
 5 la composition réticulable comprend comme monomères acryliques l'isobornyl acrylate et/ou méthacrylate et/ou l'isodécyl acrylate et/ou méthacrylate, lauryl acrylate et/ou méthacrylate, 2-2(éthoxy éthoxy) éthyl acrylate et/ou méthacrylate, tridécylacrylate et/ou méthacrylate, 2 phénoxy éthyl acrylate et/ou méthacrylate, tetrahydrofurfuryl acrylate
 10 et/ou méthacrylate et/ou comme oligomères acryliques au moins un oligomère acrylique choisi parmi: polyéthers acrylates et/ou méthacrylates, polyesters acrylates et/ou méthacrylates, polyuréthanes acrylates et/ou méthacrylates, polycaprolactone acrylates et/ou méthacrylates, époxy acrylates et/ou méthacrylates et copolymères
 15 acryliques acrylés et/ou méthacrylés.

16. Composition de revêtement telle que définie à l'une des revendications 12 à 14 caractérisée en ce qu'elle est destinée à être appliquée ou est appliquée sous forme de revêtement sur des substrats polaires ou non polaires et comprend :

- 20 - 0,5 à 50% et de préférence de 5 à 30% en poids de microparticules telles que définies à l'une des revendications 1 à 7 portant des fonctions f2 acrylates et/ou méthacrylates et/ou maléates et/ou maléimides
- 50 à 99,5% en poids d'au moins un monomère choisi parmi
 25 l'isobornyl acrylate et/ou méthacrylate et/ou l'isodécyl acrylate et/ou méthacrylate ou lauryl acrylate et/ou méthacrylate, tridécyl acrylate et/ou méthacrylate
- 0 à 5% en poids de diacrylate et/ou diméthacrylate d'alkylène diol en C₂-C₆

30 les pourcentages étant choisis de telle manière que la somme totale des microparticules et monomères soit égale à 100%.

17. Composition de revêtement selon la revendication 16 caractérisée en ce que :

- les substrats polaires sont : le verre, l'acier, l'aluminium, le silicium, le polycarbonate, le bois, les fibres de verre, fibres de carbone, fibres de cellulose, fibres polyester ou polyamides
- les substrats non polaires sont : les polyoléfines et plus particulièrement le polyéthylène, le polypropylène et copolymères éthylène-propylène avec ou sans traitement spécial de surface et les revêtements de faible tension de surface

18. Composition de revêtement selon la revendication 16 ou 17 caractérisée en ce qu'elle est appliquée sur le substrat sous forme de film mince d'épaisseur inférieure à 100 microns de préférence inférieure à 50 microns.

19. Composition selon la revendication 12 caractérisée en ce que ladite composition de revêtement est une composition de dispersion aqueuse de polymère réticulable, comprenant des microparticules hydrodispersibles ou hydrosolubles réactives, participant à la réticulation.

20. Composition de revêtement selon l'une des revendications 9 à 12 caractérisée en ce que ladite composition est une composition comprenant des dérivés époxydés.

21. Composition de revêtement selon la revendication 20 caractérisée en ce qu'elle est réticulable par rayonnement UV en présence d'un photoamorceur cationique et comprend des microparticules portant des fonctions f1 époxy et/ou hydroxy.

22. Composition de revêtement selon la revendication 20 caractérisée en ce qu'elle est réticulable par réaction de condensation avec au moins un deuxième composant réactif sélectionné parmi : les polyamines et/ ou les polymères ou copolymères fonctionnalisés carboxy ou anhydride carboxylique.

23. Composition de revêtement selon les revendications 20 et 22 caractérisée en ce que dans le cas où la composition est réticulable par

réaction de condensation, elle comprend des microparticules portant des fonctions f1 et/ou f2 époxy et/ou hydroxy et/ou carboxy et/ou anhydride.

24. Composition de revêtement selon l'une des revendications 9 à 12 caractérisée en ce que cette composition comprend au moins une résine
5 réactive sélectionnée parmi les : alkydes ou polyesters insaturés ou polyester saturés ou polyamides ou polyuréthanes ou polyurées et des microparticules telles que définies à l'une des revendications 1 à 7 de préférence comportant des fonctions f1 et/ou f2 réactives avec au moins une fonction portée par cette ou ces résine(s) réactive(s).
- 10 25. Composition de moulage selon la revendication 9 à 11 caractérisée en ce qu'elle comprend au moins une résine réactive sélectionnée parmi les : polyesters insaturés, les résines de dicyclopentadiène, les vinyl esters, les époxydes et polyamines ou les polyuréthanes et polyurées et des microparticules telles que définies à l'une des revendications 1 à 7 de
15 préférence comportant des fonctions f1 et/ou f2 réactives avec au moins une fonction portée par cette ou ces résine(s) réactive(s).
26. Composition de moulage selon la revendication 25 caractérisée en ce qu'elle comprend des charges minérales et/ou organiques et/ou des renforts choisis parmi : les fibres de verre, les mats de verre, les fibres de
20 carbone, les fibres de cellulose, les fibres polyesters ou polyamides.